

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Université de Strasbourg – Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la
Catalyse UMR 7515

IFP Énergies nouvelles – Division Techniques d'Applications Énergétiques

THÈSE

présentée par

[Edwin ZAM]

le 17 décembre 2012

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : CHIMIE

IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES
COMPOSES NITRES DANS LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT
DES VÉHICULES. DÉVELOPPEMENT D'OUTILS
ANALYTIQUES PERFORMANTS ET DE SYSTÈMES DE
PRÉLEVEMENTS ADAPTÉS

THÈSE dirigée par :

M. MIRABEL Philippe

Professeur, Université de Strasbourg

Mme JAECKER-VOIROL Anne

Docteur, HDR, Enseignant-Chercheur IFP School

RAPPORTEURS :

M. SAMARAS Zissis

Professeur, Aristotle University of Thessaloniki

M. GEORGE Christian

Docteur, HDR, IRCELYON, Université Lyon 1

MEMBRES DU JURY :

M. CLAPPIER Alain

Docteur, HDR, Université de Strasbourg

M. MONTAGNE Xavier

Docteur, HDR, Directeur scientifique adjoint IFPEN

Mme ANDRE Marianne

Docteur, Ingénieur de recherche Senior GDF SUEZ

MEMBRE INVITE :

M. JEULAND Nicolas

Chef du département Carburants, Lubrifiants, Émissions IFPEN

七転八起, (しちてんはっき)
Sept fois à terre, huit fois debout
(Proverbe japonais)

*à Lolochan & Enrico,
à Okaasan, Papani & Nours*

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier les rapporteurs de thèse, Pr. Zissis Samaras et Dr. Christian George et les examinateurs, Dr. Marianne André, Dr. Alain Clappier, Dr. Xavier Montagne d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, d'avoir lu mon manuscrit et pour vos conseils avisés.

Puis je souhaite remercier mes encadrants dont je garde un excellent souvenir:

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Pr. Philippe Mirabel pour sa gentillesse, ses conseils et les échanges enrichissants que nous avons eu malgré la distance tout au long de ces trois ans.

Merci d'avoir eu la patience de relire maintes et maintes fois tous mes rapports techniques et mon manuscrit de thèse. Enfin, merci de m'avoir guidé lors de ma première conférence internationale.

Merci à Dr. Anne Jaecker-Voirol, ma co-directrice de thèse pour m'avoir choisi afin d'effectuer cette thèse et de m'avoir fait confiance dans la conduite du projet. Merci pour ses précieux conseils très utiles pour me guider tout au long de la thèse. Je la remercie de m'avoir appris tellement de choses dans le domaine de l'analyse de polluants et le travail de recherche et de m'avoir fait partager son expérience. Et enfin merci de m'avoir encouragé dans les moments difficiles!!!

Merci à Nicolas Jeuland, chef du département Carburants, Lubrifiants et Emissions, de m'avoir accueillie au sein de l'équipe R104, de m'avoir donné son avis sur mon travail et de m'avoir fait prendre part aux activités du département comme les réunions hebdomadaires. C'était très enrichissant et utile pour la suite de mon parcours professionnel. Il a été pour moi un coach sur toutes les communications orales!!!

Merci à toute l'équipe R104 pour son accueil et son aide. Cela a été une expérience très riche au niveau scientifique et humain. Merci à Laurie, Aurélie, Thierry, Ludivine, Arij, Roland, Ludovic, Michel, Jean-Claude. Et tous les autres.

Merci spécialement à Pascal Hayrault (le Mac Gyver du spectromètre de masse) pour son aide et ses précieux conseils sur l'analyse des gaz.

Merci à toute l'équipe R105 de Solaize pour son accueil dans ses locaux lors de mes missions sur Lyon.

Merci à Mickaël Leblanc pour son aide très précieuse sur les manips, et sur ses conseils avisés pour le bon déroulement des essais. Il m'a consacré beaucoup de temps et je lui en suis très reconnaissante.

Merci à Eric Jeudy pour son aide précieuse sur l'utilisation du BGS. Il m'a également consacré beaucoup de temps et je le remercie beaucoup.

Merci à Arnaud Frobert pour son aide et ses réponses à mes questions concernant le domaine de la SCR.

Merci également à Stéphane Raux de m'avoir guidé dans mes débuts de thèse sur la thématique SCR.

Un grand merci à Stavros Skarlis pour son aide très précieuse sur la modélisation AMESim.
Merci à toute l'équipe R101 pour l'aide dans le support technique : Richard Levesque, Laurent Dayde, Emmanuel Metge, Philippe Crouzille et Amaury Araujo.

Merci également aux assistantes de direction pour votre aide très précieuse et pour votre disponibilité et votre amitié, Djamela Buda, Marilyne Parize et Sylvie Meyer.

Merci au Collège doctoral de l'IFPEN et son directeur Hervé Toulhoat, pour m'avoir permis de suivre des formations techniques très enrichissantes.

Merci aux copains de thèse avec qui j'ai passé de supers moments et se changer les idées: spécial dédicace à JB qui a été 3 ans avec moi dans le bureau, et mes autres co-bureaux de l'open space Sullivan, Kirsten, Nikola, Stavros. Merci à tous, ça a été une super ambiance. Merci aussi à Anne-Lise, Ema, Anthony D., Mathieu, Gabrielle, Hubert, Stavros, Haifa, Emre, Oguz, Betty, Damien, Guillaume, Bejoy, Julien, Carlo, Stéphane, Anthony R., Manu, Eric, Vladimir, Abdenour, Felipe, Diego, Nora, Tuan et Hong. Et les autres que j'oublie certainement...

Merci à mes potes Maheshya, Olive, Aurélie, Elo, Léa, Stéphanou, Titi, Rominet, Rajinou, Nico, Cyrilou, Guigui, d'être toujours là pour moi depuis si longtemps.

Merci à ma syster, le Nours allemand, de me faire toujours autant rigoler avec ses histoires de fous.

Merci à mes parents de m'avoir supporté jusqu'au bout de la thèse sans broncher, d'avoir été patient, d'avoir été là pour la « logistique », le babysitting du bébé et du chat.

Merci à mon mari, Enrico, de m'avoir fait partager son expérience scientifique quand je n'avais pas assez de recul sur un point bloquant, merci ne pas avoir eu peur lorsque je parlais de ma thèse, de m'avoir fait partager son vécu de doctorant car « lui aussi il est passé par là, il connaît » et de m'avoir remonté le moral quand ça n'allait pas.

Et enfin, merci à mon petit Lolo d'avoir été patient quand maman rédige la thèse.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX.....	19
ABREVIATIONS	21
INTRODUCTION GENERALE.....	26
CHAPITRE I. Présentation générale.....	30
1. La pollution atmosphérique.....	31
2. L'effet de serre.....	33
3. La qualité de l'air	35
3.1. Généralités.....	35
3.2. Législation.....	36
3.3. Impact sur la santé.....	37
3.4. La pollution photochimique: O ₃	40
3.4.1. Définition	40
3.4.2. Formation de l'ozone	40
4. L'impact du trafic routier.....	43
4.1. Émissions de dioxyde de carbone (CO ₂).....	43
4.2. Émissions de NOx et COVs	48
4.3. Émissions de particules (PM).....	50
5. Émissions et réglementations du transport routier	53
6. Évolution des véhicules particuliers.....	56
6.1. Évolution des véhicules à allumage commandé.....	56
6.2. Évolution des véhicules à moteur Diesel	57
6.2.1. Contrôle à la source.....	57
6.2.2. Le post-traitement des gaz.....	61
7. Conclusion.....	61
CHAPITRE II. La catalyse SCR.....	64
1. Introduction	65
2. Principe de la Réduction Catalytique Sélective (SCR).....	66
3. Catalyse	69
3.1. Réducteur	69
3.2. Catalyseurs	71
4. Réactions de réduction sélective des NOx	73
4.1. Réactions principales.....	73
4.2. Réactions secondaires	74
5. La thermolyse de l'urée.....	75
5.1. Réactions principales.....	75
5.2. Réactions secondaires	77
5.3. Pourquoi calibrer la SCR?.....	80
6. Conditions dans la ligne d'échappement.....	81
6.1. Températures dans la ligne d'échappement.....	83
6.2. Pressions dans la ligne d'échappement.....	86
6.3. Concentrations en eau dans la ligne d'échappement	87
6.4. Concentrations en NOx	90

7. Conclusion.....	91
--------------------	----

CHAPITRE III. Analyse des gaz d'échappement sur banc à rouleau 94

1. Introduction	95
2. Procédures d'essais réglementés.....	96
3. Description des essais sur un véhicule équipé d'un prototype SCR.....	97
3.1. Présentation du banc de mesure	97
3.2. Présentation du véhicule.....	98
3.3. Procédure d'essais.....	100
3.3.1. Injection d'urée	101
3.3.2. Cycles	103
3.4. Présentation des analyseurs	103
3.4.1. FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	104
3.4.2. FTUV: Spectrométrie Ultraviolet à Transformée de Fourier.....	109
3.5. Vue d'ensemble des lignes pour les deux appareils de mesure	112
4. Résultats	113
4.1. Mesure du monoxyde d'azote.....	113
4.2. Mesure du dioxyde d'azote.....	116
4.3. Mesure de l'ammoniac.....	117
4.4. Mesure des autres composés azotés issus de la dégradation de l'urée	120
4.4.1. Mesure de l'acide isocyanique (HNCO).....	120
4.4.2. Mesure du protoxyde d'azote (N ₂ O).....	123
4.5. Mesure en cycle NMVEG	124
4.5.1. Mesure de l'ammoniac sur cycle NMVEG.....	125
4.5.2. Mesure de l'acide isocyanique sur cycle NMVEG.....	128
5. Conclusion.....	128

CHAPITRE IV. Adsorption de l'ammoniac 130

1. Introduction	131
2. Essais d'adsorption sur les lignes de prélèvement	131
2.1. Présentation	131
2.2. Méthodologie	132
3. Essais sur la baie FTIR.....	135
3.3. Résultats des essais sur la baie FTIR	137
3.4. Phénomène de rétention d'ammoniac à la 1 ^{ère} injection	137
3.5. Effet de cinétique d'adsorption liée à la concentration d'ammoniac	139
3.6. Influence de la longueur de la ligne et de l'encrassement du préfiltre.....	140
3.7. Efficacité de la ligne Horiba.....	143
3.8. Comparaison de l'ammoniac avec d'autres gaz étalons.....	144
3.9. Exactitude de l'analyseur	145
4. Essais sur la baie FTUV	147
4.1. Résultats des essais sur la baie FTUV	149
4.2. Phénomène de rétention d'ammoniac à la 1 ^{ère} injection	149
4.3. Phénomène de rétention de monoxyde d'azote à la 1 ^{ère} injection	153
4.4. Études comparatives de l'ammoniac et du monoxyde d'azote	154
4.5. Efficacité de la ligne en PTFE.....	158

4.6. Comparaison PTFE-Nylon.....	164
4.7. Influence du débit sur le temps de réponse	166
5. Essais sur le chromatographe en phase gazeuse.....	168
5.1. Présentation des essais	168
5.2. Résultats	169
6. Essais au Banc à gaz Synthétiques (BGS)	171
6.1. Dispositif expérimental	171
6.2. Essais.....	173
6.2.1. Essais sur les différences de concentrations selon le point de prélèvement dans le BGS (avec le tube en PTFE)	174
6.2.2. Essais avec la canne chauffée en PTFE	177
6.2.3. Essais avec les matériaux polymères à l'intérieur du réacteur.....	178
6.3. Résultats	180
6.3.1. Différence entre « entrée » et « sortie » du banc.....	180
6.3.2. Résultats pour les essais avec la ligne chauffée	185
6.3.3. Résultats pour les essais avec les polymères.....	187
6.3.4. Discontinuité de température à la sortie du réacteur.....	189
7. Conclusion.....	190
CHAPITRE V. Modélisation de l'adsorption de l'ammoniac	192
1. Introduction	193
2. Phénomène d'adsorption	193
2.1. Définition de l'adsorption	193
2.2. Le modèle de Langmuir	195
2.3. Adsorption multicouches.....	198
2.4. Isotherme de Freundlich.....	199
2.5. Adsorption de l'ammoniac.....	200
2.6. Caractéristiques de l'ammoniac.....	202
3. Construction d'un modèle thermique avec AMESim.....	205
3.1. La théorie "Bond Graph"	205
3.2. Création d'un modèle	206
3.2.1. Choix des composants.....	207
3.2.2. Choix des sous-modèles.....	208
3.2.3. Renseignement des données d'entrée	210
3.2.4. Choix des paramètres numériques de simulation.....	215
4. Résultats du modèle thermique	215
5. Construction du modèle d'adsorption d'ammoniac	217
5.1. Théorie	217
5.2. Choix des paramètres numériques de simulation.....	220
5.3. Résultats	221
6. Construction du modèle de ligne en PTFE.....	227
7. Comparaison des systèmes de prélèvement des baies FTIR et FTUV	230
8. Conclusion.....	235
CONCLUSION GENERALE	238
BIBLIOGRAPHIE	244
ANNEXE 1.....	252

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1 La Lune et l'atmosphère terrestre le 8/01/2012 vus de la Station spatiale internationale [1]</i>	30
<i>Figure 2 Évolution de la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère au cours des 60 000 dernières années [6]</i>	34
<i>Figure 3 Augmentation du risque relatif lorsque les niveaux de polluants augmentent de 10 µg/m³, polluants en fonction d'indicateurs sanitaires différents [15].....</i>	38
<i>Figure 4 Augmentation du risque relatif selon les niveaux de polluants en fonction d'indicateurs sanitaires différents [16]</i>	39
<i>Figure 5 Processus de base en chimie de la troposphère [22]</i>	41
<i>Figure 6 Émissions de CO₂ provenant du secteur des transports 1900-2000 aux États-Unis [24]. L'encart montre les valeurs les plus faibles avec une résolution plus élevée de l'axe des y.</i>	44
<i>Figure 7 Émissions atmosphérique de CO₂ en France en mégatonnes, de 1960 à 2011, par secteur économique [25]</i>	44
<i>Figure 8 Évolution du taux moyen d'émissions de CO₂ en France depuis 1995 pour les véhicules neufs vendus en France [26]</i>	46
<i>Figure 9 Répartition des ventes par classe CO₂ figurant sur l'étiquette énergie/CO₂ [26].....</i>	46
<i>Figure 10 Évolution du taux de diésélisation des ventes de véhicules neufs de 1990 à 2010 [26]....</i>	47
<i>Figure 11 Évolution de la consommation moyenne en France sur les véhicules neufs, vendus entre 1995 et 2010 [26]</i>	47
<i>Figure 12 Émissions atmosphérique de NO_x en France en kilotonnes, de 1960 à 2011, par secteur économique [25]</i>	48
<i>Figure 13 Émissions atmosphérique de COVNM en France en kilotonnes, de 1988 à 2011, par secteur économique [25]</i>	49
<i>Figure 14 Émissions atmosphérique de PM₁₀ en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]</i>	51
<i>Figure 15 Émissions atmosphérique de PM_{2,5} en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]</i>	52
<i>Figure 16 Émissions atmosphérique de PM_{1,0} en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]</i>	52
<i>Figure 17 Limites des émissions EURO 1 à EURO 6 pour les Véhicules Particuliers Diesel en Europe (PM = matière particulaire, NO_x = NO+NO₂, HC=Hydrocarbures, CO=monoxyde de carbone) en g/km [2]</i>	54
<i>Figure 18 Limites des émissions EURO 1 à EURO 6 pour les Véhicules Particuliers à allumage commandé en Europe (PM = matière particulaire, NO_x = NO+NO₂, HC=Hydrocarbures, CO=monoxyde de carbone) en g/km [2]</i>	54
<i>Figure 19 Carte Ratio-Température calculée pour l'analyse de la combustion Diesel [29].....</i>	58
<i>Figure 20 Diagramme de Kitamura [30]</i>	59
<i>Figure 21 Transfert de la technologie SCR [31-33]</i>	64
<i>Figure 22 Module de dosage de la solution d'urée Denoxtronic de Bosch (Source: Bosch)</i>	66
<i>Figure 23 Principaux composants du système SCR</i>	68
<i>Figure 24 Schéma du fonctionnement de la Réduction Catalytique Sélective (SCR).....</i>	68
<i>Figure 25 Schéma du fonctionnement de la Réduction Catalytique Sélective (SCR), comportant les différents systèmes de dépollution.</i>	69

Figure 26 Courbe de pression de vapeur de l'ammoniac. La pression est en bar ou 0,1 MPa et la température en K ou °C. [Source Air liquide].....	70
Figure 27 Fenêtre de température de fonctionnement pour différents catalyseurs SCR [38]	71
Figure 28 Conversion des NOx sur différents catalyseurs [39].....	72
Figure 29 Suivi par HPLC de la masse des espèces intervenants au cours de la réaction de pyrolyse de l'urée à différentes températures [53].....	78
Figure 30 Réactions intermédiaires survenant lors de la décomposition de la molécule d'urée et formant les sous-produits de dégradation [56]	79
Figure 31 Schéma des réactions principales issues de la pyrolyse et de l'hydrolyse de l'urée dans une gamme de température se situant entre 20 et 750°C [55]	80
Figure 32 Instrumentation du projet SCR pour Véhicule Particulier [63]	82
Figure 33 Isotempératures TPOST4 en °C selon le régime (Tr/min) et le couple(N.m) du moteur..	83
Figure 34 Isopression de PPOST 4 en bar selon le régime(Tr/min) et le couple(N.m)	87
Figure 35 Isoconcentration en eau (% volumique) selon le régime(Tr/min) et le couple(N.m) du moteur	89
Figure 36 Isoconcentration des NOx (NO ₂ et NO) en ppm selon le régime (Tr/min) et le couple (N.m) du moteur	91
Figure 37 Système SCR (Selective Catalytic Reduction).....	95
Figure 38 Cycle NEDC (New European Driving Cycle) [64].....	96
Figure 39 Schéma représentant l'instrumentation de la ligne d'échappement. (Texh: sonde de la température du gaz d'échappement, DOC: catalyseur d'oxydation Diesel).....	98
Figure 40 Système d'injection d'urée prototype	100
Figure 41 Disposition des appareils de mesure, à gauche en amont du catalyseur SCR, à droite en sortie du pot d'échappement.	101
Figure 42 Procédure des essais banc à rouleau en points stabilisés	103
Figure 43 Interféromètre de Michelson.....	105
Figure 44 Configuration de la ligne de prélèvement de la FTIR	109
Figure 45 Schéma de l'absorption d'un faisceau monochromatique ($I_1 < I_0$) traversant un échantillon d'épaisseur l , avec un coefficient d'extinction molaire ϵ donné et une concentration c donnée.	110
Figure 46 Schéma du spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique.....	111
Figure 47 Configuration de la ligne de prélèvement du FTUV.....	112
Figure 48 Schéma global de l'installation des analyseurs FTIR et FTUV.....	112
Figure 49 Réponse au monoxyde d'azote des analyseurs FTIR, FTUV et baie brute multi gaz lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique.....	115
Figure 50 Régime (en tour par minute) et position de la pédale d'accélérateur (en %) en fonction du temps (s) lors d'un test véhicule	115
Figure 51 Comparaison des concentrations en NO mesurées par les baies FTIR et FTUV.....	116
Figure 52 Réponse au dioxyde d'azote des analyseurs FTIR, FTUV et baie brute multi gaz lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique.....	117
Figure 53 Réponse à l'ammoniac des analyseurs FTIR et FTUV lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique	118
Figure 54 Réponse à l'ammoniac de l'analyseur FTIR lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en amont du catalyseur SCR	119
Figure 55 Réponse à l'ammoniac et à l'acide isocyanique de l'analyseur FTIR lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en amont du catalyseur SCR	120
Figure 56 A gauche: réponse en fonction du temps de l'analyseur FTIR à l'acide isocyanique et à l'ammoniac, en amont du catalyseur SCR, et à droite: température des gaz d'échappement en fonction du temps	122

<i>Figure 57 Réponse de l' analyseur FTIR l'acide isocyanique HNCO et à l' ammoniac, lors du test véhicule n°6 en amont du catalyseur SCR, et valeur calculée de NH₃+HNCO injectés théoriquement</i>	122
<i>Figure 58 Réponse de l' analyseur FTIR au N₂O en fonction du temps, en amont du catalyseur SCR</i>	124
<i>Figure 59 Variations de température et de vitesse au cours d'un essai NMVEG</i>	125
<i>Figure 60 Concentrations en ammoniac mesurées par les baies FTIR et FTUV disposées en sortie de pot d'échappement au cours du cycle NMVEG n°1</i>	126
<i>Figure 61 Concentrations en ammoniac mesurées par les baies FTIR et FTUV disposées en sortie de pot d'échappement au cours du cycle NMVEG n°3</i>	127
<i>Figure 62 Évolution de la concentration d'ammoniac en ppm, mesurée par les baies FTIR et FTUV respectivement en amont et en aval, au cours du cycle NMVEG n°2</i>	127
<i>Figure 63 Évolution de la concentration d'ammoniac et d'acide isocyanique (ppm) au cours du cycle NMVEG n°2</i>	128
<i>Figure 64 Schéma de l'installation des tests d'adsorption</i>	132
<i>Figure 65 Injection des gaz étalon à l'intérieur de la ligne de prélèvement, utilisée au cours des tests d'adsorption, (ici injection d'ammoniac).</i>	133
<i>Figure 66 Ensemble de la ligne de prélèvement pour la baie FTIR et les points d'injection du gaz étalon</i>	137
<i>Figure 67 Temps de réponse par palier en seconde pour les tests à l'ammoniac 100 ppm (tests 1 à 3) sur FTIR</i>	138
<i>Figure 68 Temps de réponse par palier en seconde pour les tests à l'ammoniac et 900 ppm (tests 4 à 7) sur FTIR</i>	139
<i>Figure 69 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 1 à 3 sur gaz étalon ammoniac 100 ppm.</i>	140
<i>Figure 70 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 4 et 5 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.</i>	141
<i>Figure 71 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 5 et 6 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.</i>	142
<i>Figure 72 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 6 et 7 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.</i>	143
<i>Figure 73 Temps de réponse de la baie FTIR au gaz étalon pour les essais avec NH₃, NO, SO₂, et les mélanges de gaz contenant CO, C₂H₆ et CH₄.</i>	144
<i>Figure 74 Réponse globale de la baie FTIR mesurée en ppm au gaz NH₃ pour le test 2.</i>	145
<i>Figure 75 Réponse globale de la baie FTIR mesurée en ppm au gaz NH₃ pour le test 4.</i>	146
<i>Figure 76 Méthode d'injection des gaz étalon ammoniac ou monoxyde d'azote</i>	147
<i>Figure 77 Schéma de l'installation des tests d'adsorption sur la baie FTUV</i>	149
<i>Figure 78 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 40°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox</i>	150
<i>Figure 79 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 113°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox</i>	151
<i>Figure 80 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 190°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox</i>	151
<i>Figure 81 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 40°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne PTFE</i>	153
<i>Figure 82 Comparaison du matériau de la ligne de prélèvement: inox et PTFE pour des injections de monoxyde d'azote à 40°C</i>	154

<i>Figure 83 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH₃ et de NO injectés à l'intérieur de la ligne inox, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne</i>	155
<i>Figure 84 Pourcentage mesuré par rapport à l'étalon, pour NO et NH₃ injectés dans la ligne inox, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne</i>	156
<i>Figure 85 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH₃ et de NO injectés à l'intérieur de la ligne PTFE, pour les essais à différentes températures</i>	157
<i>Figure 86 Pourcentage mesuré par rapport à l'étalon, pour NO et NH₃ injectés dans la ligne PTFE, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne</i>	157
<i>Figure 87 Ammoniac en ppm en fonction du temps en seconde, en sortie de lignes PTFE et inox, chauffées à 40°C</i>	158
<i>Figure 88 Ammoniac en ppm en fonction du temps en seconde, en sortie de lignes PTFE et inox, chauffées à 190°C</i>	159
<i>Figure 89 Calcul des quantités adsorbées et désorbées d'ammoniac pour l'essai à 40°C sur la ligne inox</i>	160
<i>Figure 90 Calcul des quantités adsorbées et désorbées d'ammoniac pour l'essai à 40°C sur la ligne en PTFE</i>	162
<i>Figure 91 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH₃ injecté à l'intérieur des lignes inox et PTFE, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne</i>	163
<i>Figure 92 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NO injecté à l'intérieur des lignes inox et PTFE, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne</i>	164
<i>Figure 93 Temps de réponse en seconde pour les injections d'ammoniac dans les tubes PTFE et Nylon 3 m, à température ambiante.</i>	165
<i>Figure 94 Quantité d'ammoniac (en ppm) en fonction du temps (secondes) injectée dans la ligne inox chauffée à 190°C, pour deux débit différents 2 et 4 L/min</i>	166
<i>Figure 95 Temps de réponse en seconde des injections d'ammoniac dans la ligne inox chauffée à 190°C, pour deux débits différents 2 et 4 L/min.</i>	167
<i>Figure 96 Chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 modifié</i>	168
<i>Figure 97 Méthode d'injection de l'ammoniac</i>	169
<i>Figure 98 Aire du pic d'ammoniac en mvolt×sec en fonction du nombre d'injection</i>	170
<i>Figure 99 Schéma du banc à gaz synthétiques avec T° amont et T° aval, les thermocouples placés à l'intérieur du réacteur</i>	172
<i>Figure 100 Méthode d'injection de mélange de gaz contenant l'ammoniac</i>	174
<i>Figure 101 Schéma du banc à gaz synthétiques, avec les points de prélèvement des gaz au cours des essais de détermination des différences de concentration dans le BGS</i>	175
<i>Figure 102 Schéma des différentes configurations de l'assemblage des tubes en PTFE en sortie des points de prélèvement dans le BGS</i>	176
<i>Figure 103 Coupe du réacteur contenant les découpes du tube polymère de 2 mm de largeur</i>	179
<i>Figure 104 Quantité d'ammoniac (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Ammoniac 100 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.</i>	181
<i>Figure 105 Quantité d'ammoniac (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Ammoniac 400 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.</i>	182
<i>Figure 106 Quantité de monoxyde d'azote (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Monoxyde d'azote 400 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.</i>	183

<i>Figure 107 Temps de réponse moyen (moyenne effectuée sur 3 essais) pour les essais à l'ammoniac 100 et 400 ppm et au monoxyde d'azote 400 ppm, pour des mesures en entrée du BGS et en sortie.....</i>	184
<i>Figure 108 Comparaison des temps de réponse pour le NH₃ 100 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes.....</i>	185
<i>Figure 109 Comparaison des temps de réponse pour le NH₃ 400 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes.....</i>	186
<i>Figure 110 Comparaison des temps de réponse pour le NO 400 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes.....</i>	186
<i>Figure 111 Temps de réponse (secondes) pour 1^{er} et 2^{ème} paliers d'injection d'ammoniac à différentes températures pour les essais de comparaison des matériaux polymères PFA et PTFE</i>	187
<i>Figure 112 Quantité de NH₃ (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais d'injection de NH₃ 100 ppm, comparaison des polymères PEEK, FEP et PTFE. Température ambiante; débit 15 L/min.</i>	188
<i>Figure 113 Quantité de NH₃ (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais d'injection de NH₃ 400 ppm, comparaison des polymères PEEK, FEP et PTFE. Température ambiante; débit 15 L/min.</i>	188
<i>Figure 114 Température (en °C) en différents points entre le réacteur et la sortie de la ligne de prélèvement.</i>	189
<i>Figure 115 Adsorption physique [66]</i>	194
<i>Figure 116 Adsorption chimique [66]</i>	194
<i>Figure 117 Exemple d'isotherme de Langmuir, quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression à l'équilibre entre les deux phases adsorbé et adsorbant.</i>	198
<i>Figure 118 Quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans l'hypothèse des multicouches.</i>	199
<i>Figure 119 Quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans l'hypothèse des multicouches lorsque la chaleur d'adsorption est supérieure à la chaleur de liquéfaction.....</i>	199
<i>Figure 120 Exemples d'isobares d'adsorption : A: H₂ sur le nickel; B: NH₃ sur le charbon de bois [67]</i>	204
<i>Figure 121 Liaison reliant deux nœuds A et B via les ports p₁ et p₂, "e" représente l'effort et "f" le flux [97].....</i>	206
<i>Figure 122 Icônes utilisés dans la librairie IFP Exhaust.....</i>	208
<i>Figure 123 Schéma représentatif de la ligne chauffée avec les différents phénomènes de flux thermiques existant</i>	209
<i>Figure 124 Schéma des sous-modèles qui représentent la ligne</i>	210
<i>Figure 125 Schéma du tube et de la surface d'échange par convection (surface hachuré)</i>	211
<i>Figure 126 Schéma des points de mesure par le thermocouple dans la ligne chauffée de longueur 3 m.....</i>	211
<i>Figure 127 Température mesurée à la paroi (°C) pour la ligne en PTFE sans injection d'azote, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm) pour différentes consignes en température.....</i>	212
<i>Figure 128 Température mesurée à la paroi (°C) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm) pour différentes consignes en température</i>	213
<i>Figure 129 Température de paroi (°C) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, mesurée pour les températures 60, 90, 113 et 175°C et calculée pour les températures de consigne 40, 150 et 190°C, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm)</i>	214
<i>Figure 130 Capture d'écran de l'interface graphique de l'utilisateur sur AMESim (LMS)</i>	215

<i>Figure 131 Températures (°C) aux parois calculées (ligne pleine) et mesurées (en pointillé) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm)</i>	<i>216</i>
<i>Figure 132 Températures (°C) aux parois calculées (ligne pleine) et mesurées (en pointillé) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, zoom sur l'entrée dans la ligne</i>	<i>217</i>
<i>Figure 133 Présentation schématique de la surface Fe (111), (a) vue de côté, (b) vue de haut. Les sites T, D, S représentent les sites Sommet (top), Bas (down) et Peu profond (shallow). Le milieu de deux sommets B est un Pont (bridge). [102]</i>	<i>220</i>
<i>Figure 134 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne de 40°C; les zones ombrées en gris représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>221</i>
<i>Figure 135 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne de 60°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>222</i>
<i>Figure 136 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 90°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>223</i>
<i>Figure 137 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 113°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>223</i>
<i>Figure 138 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 150°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>224</i>
<i>Figure 139 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 175°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>224</i>
<i>Figure 140 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 190°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>225</i>
<i>Figure 141 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculées par le modèle AMESim, en fonction du temps, pour les températures de 40 à 190°C</i>	<i>226</i>
<i>Figure 142 Comparaison des concentrations en NH₃ mesurées et calculées pour les températures de 40 à 190°C</i>	<i>227</i>
<i>Figure 143 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne PTFE de 113°C; les créneaux représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>228</i>
<i>Figure 144 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne PTFE de 190°C; les créneaux représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.</i>	<i>228</i>
<i>Figure 145 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculé par le modèle AMESim, en fonction du temps, pour les températures de 113 et 190°C</i>	<i>229</i>
<i>Figure 146 Comparaison des concentrations en NH₃ mesurées et calculées pour les températures 113 et 190°C</i>	<i>229</i>
<i>Figure 147 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement de la baie FTIR (température à 113°C, débit à 5L/min) et avec le système de prélèvement de la baie FTUV (température à 190°C, débit à 2L/min) sans les filtres.</i>	<i>230</i>
<i>Figure 148 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement de la baie FTIR, débit à 5 et 2 L/min sans le filtre.</i>	<i>231</i>

<i>Figure 149 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement des baies FTIR et FTUV pour des débits à 2 L/min sans filtre.....</i>	<i>232</i>
<i>Figure 150 Ligne chauffée série WAF, avec boîtier de filtre chauffé intégré pour le transport d'échantillon jusqu'à 200°C (Source Winkler)</i>	<i>233</i>
<i>Figure 151 Élément de filtre chauffé (référence WAZF0250) en inox fritté présent dans le boîtier de filtre du modèle de ligne chauffée série WAF (Source Winkler).....</i>	<i>233</i>
<i>Figure 152 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculée (modèle AMESim) et mesurée (expérimental), en fonction du temps, pour le système de prélèvement complet de la baie FTIR, débits à 5 L/min, température à 113°C.....</i>	<i>234</i>
<i>Figure 153 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim) en fonction du temps, pour le système de prélèvement complet des baies FTIR (débit 5L/min et température 113°C) et FTUV (débit à 2 L/min, température 113°C).</i>	<i>235</i>
<i>Figure 154 Configuration de la ligne de prélèvement des essais SCR pour VP, avec les points d'injection d'ammoniac étalon: 1 en entrée de l'analyseur, 2 en entrée de la pompe, 3 en entrée du filtre.....</i>	<i>252</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 Valeurs guides de la qualité de l'air de l'OMS depuis 2000 et depuis 2006 pour l'ozone [14]</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 2 Normes d'émissions Européennes pour les véhicules à moteur Diesel [2]</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 3 Normes d'émissions Européennes pour les véhicules à allumage commandé ainsi que pour les véhicules au GPL et au GNV [2]</i>	<i>55</i>
<i>Tableau 4 Normes d'émissions européennes des polluants en fonction des différents cycles d'essai pour les poids lourds. Les émissions de CO₂ et les consommations (source ADEME).....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau 5 Fenêtre de température de fonctionnement pour différents catalyseurs SCR [38]</i>	<i>72</i>
<i>Tableau 6 Points de fonctionnement retenus pour les essais en points stabilisés.....</i>	<i>102</i>
<i>Tableau 7 Liste des composés mesurés par la baie FTIR Horiba et leur gamme de mesure.....</i>	<i>106</i>
<i>Tableau 8 Liste des composés mesurés par la baie FTUV Téthys Instruments et leur gamme de mesure.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 9 Récapitulatif des essais gaz étalon ammoniac sur le FTIR avec les différents paramètres testés.....</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 10 Erreurs de mesure de NH₃ en fonction des températures pour les essais avec la ligne en inox.....</i>	<i>152</i>
<i>Tableau 11 Erreurs de mesure de NH₃ en fonction de la température pour les essais avec la ligne en PTFE.....</i>	<i>153</i>
<i>Tableau 12 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne inox chauffée à 40°C</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 13 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne PTFE chauffée à 40°C ...</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 14 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne inox chauffée à 190°C ...</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 15 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne PTFE chauffée à 190°C .</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 16 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne inox chauffée à 40°C</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 17 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne inox chauffée à 190°C</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 18 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne PTFE chauffée à 40°C.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau 19 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne PTFE chauffée à 40°C.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau 20 Détails des essais avec l'assemblage des tubes en PTFE.....</i>	<i>176</i>
<i>Tableau 21 Détails des essais avec la canne chauffée en PTFE.....</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 22 Détails des essais avec les matériaux polymères PTFE et PFA.....</i>	<i>179</i>
<i>Tableau 23 Détails des essais avec les matériaux polymères PTFE, PEEK et FEP.....</i>	<i>180</i>
<i>Tableau 24 Comparaison des quantités théoriques et mesurées injectées dans les rampes</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 25 valeurs d'enthalpies de physisorption et de chimisorption (kJ.mol⁻¹) [67]</i>	<i>195</i>
<i>Tableau 26 Caractéristiques physiques issues de la fiche de données de sécurité du fournisseur Air Liquide[95]</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 27 Volume(cm³) pour des conditions de températures et de pressions normales et température critique (K) pour l'adsorption de différents gaz sur 1 g de charbon actif à 15°C [67]</i>	<i>204</i>
<i>Tableau 28 Expressions des flux de chaleur par convection et par conduction.....</i>	<i>209</i>
<i>Tableau 29 Température de consigne (°C) et puissance correspondante (W) pour la ligne inox 3 m avec un débit de 2L/min d'azote.....</i>	<i>215</i>

<i>Tableau 31 Nombre de couches moléculaires nécessaires pour ajuster les courbes calculées aux courbes expérimentales pour chaque température testée.....</i>	<i>225</i>
<i>Tableau 32 Résultats obtenus lors de l'étude SCR-VP : Temps de réponse de l'analyseur FTUV (Téthys) à NH₃ injecté en différents points</i>	<i>252</i>
<i>Tableau 33 Résultats obtenus lors de l'étude SCR-VP : Temps de réponse de l'analyseur FTUV (Téthys) à la concentration mesurée de NH₃ pour différents tests avec filtre encrassé et propre ...</i>	<i>253</i>

ABREVIATIONS

ACEA	Association des Constructeurs Européens d'Automobiles
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
AEE	Agence Européenne pour l'Environnement
Al ₂ O ₃	Alumine
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfate d'Aluminium
APHEA	Air Pollution and Health: a European Approach
ASPA	Association pour la Surveillance et l'Etude de la Pollution Atmosphérique en Alsace
ATP	Adénosine TriPhosphate
BGS	Banc à gaz synthétiques (SGB : Synthetic Gas Bench)
C ₃ N ₃ (OH)	Acide Cyanurique
C ₃ N ₃ (OH) ₂ NH ₂	Ammelide
C ₃ N ₃ (NH ₂) ₃	Mélatamine
C ₃ N ₃ (NH ₂) ₂ OH	Ammeline
CCP	Charge Coupled Device
CFC	ChloroFluoroCarbures
CH ₄	Méthane
CITEPA Atmosphérique	Centre Interprofessionnel Techniques d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
Cl ₂	Dichlore
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
COV	Composés Organiques Volatiles

COVNM	Composés Organiques Volatiles non méthaniques
CVS	Constant Volume Sample
DOC	Diesel Oxidation Catalyst
DPF	Diesel Particulate Filter = FAP (Filtre à Particules)
EGR	Exhaust Gas Recirculation
EPA	Environmental Protection Agency
ERPURS	Evaluation des Risques de la Pollution Urbaine pour la Santé
ESC	European Stationnary Cycle
ETC	European Transient Cycle
FAP	Filtre à Particules = DPF (Diesel Particulate Filter)
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene
FTIR	Fourier Transform InfraRouge
FTUV	Fourier Transform UltraViolet
GES	Gaz à Effet de Serre
GIEC	Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
GNV	Gaz Naturel pour Véhicule
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfiée
H ₂ O	Eau
H ₂ S	Sulfure d'Hydrogène
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HC	Hydrocarbure
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
HCl	Acide chlorhydrique
HCN	Cyanure d'hydrogène
HDPE	High Density PolyEthylene
HFC	HydroFluoroCarbure

HNCO	Acide Isocyanique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IFPEN	IFP Energies nouvelles
LAURE	Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie
LDPE	Low Density PolyEthylene
LPA	Laboratoire de Pollution Automobile
LTC	Low Temperature Combustion
N ₂	Azote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NEDC	New European Driving Cycle
(NH ₂ CO) ₂ NH	Biuret
NH ₃	Ammoniac
NH ₄ NO ₃	Nitrate d'Ammonium
Nitro-HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique azoté
NMMAPS	National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study
NMVEG	New Motor Vehicle Emission Group
NO	Monoxyde d'azote
NO ₂	Dioxyde d'azote
NO _x	Oxydes d'azote
NPA	Nitrate de peroxyacétyle
O ₂	Oxygène
O ₃	Ozone
OBD	On-Board Diagnostic
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ORS	Observatoire Régional de Santé de l'Ile-de-France
PCCI	Premixed Controlled Compression Ignition

PEEK	Poly Ether Ether Ketone
PFA	PolyFluoroAlkoxy
PFC	PerFluoroCarbure
PM	Particulate Matter
PRG	Pouvoir de Réchauffement Global
PSAS	Programme de Surveillance Air et Santé
PTFE	PolyTetraFluoroEthylene
PVC	PolyVinylChlorure
SCR	Selective Catalysis Reduction
SF ₆	Hexafluorure de soufre
SO ₂	Dioxyde de soufre
SO ₃	Trioxyde de soufre
TCD	Thermal Conductivity Detection
TDI	Turbocharged Direct Injection
TGAP	Taxe Générale sur les Activités Polluantes
TiO ₂	Dioxyde de Titane
TTL	Transistor Transistor Logic
UQA	Unité de Quantité Attribuée
V ₂ O ₅	Oxyde de Vanadium
WO ₃	Oxyde de tungstène
ZnO	Oxyde de zinc

INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

En Europe entre les années 1993 et 2014, environ tous les 4 ou 5 ans, de nouvelles normes européennes se succèdent (Euro 4, Euro 5, Euro 6) et révisent à la baisse les seuils d'émissions des principaux polluants réglementés. Les normes régulent les émissions de 4 polluants: NO_x, CO, HC et particules. Pour les véhicules Diesel la norme Euro 6 imposera un passage de 0,18 g/km de NO_x à 0,08 g/km pour l'année 2014.

A l'heure actuelle une des techniques les plus communément utilisées pour faire face à cette problématique est la SCR (Selective Catalytic Reduction). La SCR permet de réduire les NO_x à l'intérieur de la ligne d'échappement à l'aide d'une solution réductrice à base d'urée injectée en amont d'un catalyseur. L'urée est convertie en NH₃ par pyrolyse et hydrolyse, et NH₃ réduit les NO_x en N₂ sur le catalyseur. La SCR est une technologie fiable car elle a été utilisée depuis de nombreuses années dans le traitement des émissions polluantes des installations industrielles. Cependant, comme elle met en jeu un ensemble de réactions très complexes, beaucoup de réactions parasites peuvent entraîner la formation de produits secondaires contenant de l'azote.

Ces réactions secondaires parasites peuvent perturber le système et former d'autres espèces issues de la décomposition de l'urée, comme HCN, HNCO, NH₄NO₃, N₂O, NO_x. De plus, un surdosage de l'urée sera suivi de fuites d'ammoniac à l'échappement, non désirées car c'est un puissant irritant pulmonaire.

Par conséquent, l'élaboration d'une étude sur la mesure de ces produits secondaires et de leurs conditions de formation est donc essentielle pour la bonne calibration de la technologie SCR. Si pour certains composés, les techniques de mesures sont encore à développer, pour d'autres des appareils sont déjà commercialisés, mais dans tous les cas, on se trouve confronté à des problèmes liés au prélèvement des espèces qui perturbent les mesures voire même les empêchent.

Objectifs du projet

L'objectif de la thèse est d'identifier, de comprendre et de quantifier les phénomènes qui entrent en jeu et qui perturbent l'analyse des composés azotés dans la ligne d'échappement et dans la ligne de prélèvement.

Le travail a été mené selon différents axes de recherche:

- Étude bibliographique complète pour évaluer les différents processus physiques et chimiques se produisant dans la ligne d'échappement d'un véhicule à moteur Diesel, équipé du catalyseur SCR.

- Comparaison des méthodes de mesure de composés azotés en situations réelles dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel muni d'un catalyseur SCR, études effectuées sur un équipement de type banc à rouleau.
- Étude du prélèvement des composés azotés et notamment l'ammoniac, dans une ligne de prélèvement standard. Détermination des conditions optimales de prélèvement à l'échappement de l'ammoniac (composition de la ligne de prélèvement, longueur, température).
- Modélisation des pertes dans une ligne de prélèvement, détermination de l'isotherme d'adsorption. Comparaison de deux systèmes de prélèvement différents.

A la fin de ce travail, nous avons évalué l'impact des conditions de prélèvements : température des gaz, composition et/ou longueur des lignes de prélèvement, sur les résultats de la mesure.

Organisation du projet

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre d'un contrat d'allocataire de recherche de l'IFP Énergies nouvelles en partenariat avec l'École doctorale de l'Université de Strasbourg. Le travail s'est effectué entre le Laboratoire de Pollution Automobile (LPA) et le département moteur de Solaize (Lyon) de l'IFPEN. Ces deux laboratoires possédant des expertises complémentaires qui ont permis le développement de ce projet de thèse. Le LPA possède une expertise dans le domaine de l'analyse des gaz d'échappement des véhicules et des analyseurs. En revanche, les activités de recherche du département moteur portent entre autre sur la problématique de la SCR. Il faut ajouter à cela l'expertise scientifique de l'Équipe de Physico-chimie de l'Atmosphère de l'Université de Strasbourg qui nous a prodigué son aide précieuse dans le domaine de l'analyse des polluants.

Au niveau scientifique, le travail de recherche au département moteur de Solaize a été consacré à la mesure des gaz sur véhicule et sur banc à gaz synthétiques. L'apport du LPA a été essentiel pour la caractérisation physico-chimique des gaz (FTIR, FTUV), ainsi que pour évaluer les caractéristiques des phénomènes d'adsorption.

Structure de la thèse

Le premier chapitre introduit la problématique de la qualité de l'air et des normes environnementales. L'attention est portée sur les polluants issus des moteurs Diesel. Puis les stratégies des constructeurs automobiles pour réduire les polluants en vue de respecter les normes européennes de réglementations des émissions seront présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du système de catalyse SCR, et à l'étude des conditions physico-chimiques existantes dans une ligne d'échappement. Une description des principales réactions chimiques se produisant en phase gazeuse dans le système SCR sera exposée. Ce chapitre présente finalement une revue de la littérature sur la production des molécules qu'elles soient ou non indésirables dans ce processus très complexe.

Le troisième chapitre présente les études menées sur le véhicule équipé d'une SCR et sur la comparaison de différents analyseurs. Il s'agissait de mettre en évidence l'efficacité des analyseurs ainsi que le rôle non négligeable du système de prélèvement.

Le quatrième chapitre est consacré à la quantification de l'ammoniac et du monoxyde d'azote injectés à travers différents systèmes de prélèvement et de mettre en évidence l'impact du matériau constituant de la ligne, de sa longueur et de la régulation en température. Le principal phénomène étudié est l'adsorption de l'ammoniac.

A cours du chapitre V, la modélisation d'un système de prélèvement sera étudiée. Puis l'attention sera portée sur la comparaison de deux systèmes de prélèvement différents. Ces études démontreront l'adéquation des études expérimentales comparées à notre modèle théorique.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats de ces travaux et dégagera les perspectives ouvertes par cette étude.

CHAPITRE I. Présentation générale



Figure 1 La Lune et l'atmosphère terrestre le 8/01/2012 vus de la Station spatiale internationale [1]

L'air que nous respirons constitue un des éléments principaux nécessaires à la vie des êtres vivants sur Terre et sa qualité a donc une incidence sur la santé des êtres vivants. L'activité humaine qui génère une pollution importante menace cette qualité. En France et dans le monde, à partir des années 1980, suite à l'acceptation de la Convention de Genève et des lois environnementales qui ont suivi, des projets de réduction des rejets de polluants, de surveillance de la qualité de l'air dans les grandes agglomérations, d'information des populations et de recherche ont été mis en place. Les transports, en plein essor, qui émettent de nombreux polluants aussi bien sous forme gazeuse que particulaire, ont été particulièrement étudiés et réglementés. En Europe, les normes Euro régulant les émissions de polluants issus des véhicules se succèdent et sont de plus en plus restrictives.

L'air ambiant est le mélange de gaz qui constitue l'atmosphère de la Terre et qui est intégré dans des processus essentiels à la vie sur Terre, tels que la respiration, la photosynthèse, l'absorption des rayons ultraviolets, le déplacement de masse d'air régulant le climat. L'air ambiant est un mélange de gaz constitué, en pourcentage volumique, de 78% d'azote (N_2), de 21% d'oxygène (O_2) et de 1% d'autres gaz, tels que les gaz rares (Argon, Néon, Krypton, Xénon, etc.), du dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau.

Bien que la composition de l'air et la température aient beaucoup varié au cours des ères géologiques qui ont marqué notre Histoire (ère glaciaire, etc.), à aucun moment, l'atmosphère terrestre n'a été confrontée à des modifications aussi profondes mais surtout aussi rapides comme on le constate actuellement. Ces modifications, liées à l'activité humaine (anthropiques) ont pour origine les forts développements industriels et économiques qui ont suivi la révolution industrielle.

Ainsi, l'air est devenu un sujet de préoccupation majeur dans notre société qui doit prendre en compte la pollution atmosphérique afin d'en limiter les effets.

1. La pollution atmosphérique

Bien que la pollution atmosphérique existe depuis que l'homme a su maîtriser le feu, les pouvoirs publics ne commencent à s'en préoccuper que très récemment. En décembre 1952, à Londres, un épisode de pollution particulièrement marquant a été responsable du décès d'environ 4000 personnes. En pleine révolution industrielle, les habitants utilisaient un charbon de mauvaise qualité pour se chauffer, l'industrie se réservant celui de meilleure qualité. Ce charbon contenait beaucoup de soufre qui en brûlant a été émis sous la forme de dioxyde de soufre (SO_2). La conjonction SO_2 et brouillard a entraîné la formation d'un brouillard acide irrespirable, les plus faibles n'ont pas survécu. Cet épisode dramatique fait prendre conscience à la population que la pollution tue. On se rend alors compte que le pouvoir de dilution de l'atmosphère n'est pas infini [2].

Suite à cet épisode, les autorités britanniques cherchent à prévenir des méfaits des émissions de polluants. Une loi, le « Clean Air Act », a été adoptée par le parlement de Londres le 5 juillet 1956. Son but était d'améliorer la qualité de l'air dans les villes et de contrôler les sources domestiques de pollution. Les municipalités sont invitées à prendre les mesures nécessaires pour préserver des zones sans fumée, en astreignant les gros émetteurs à déménager vers les zones rurales.

De la fin des années 50 aux années 70, on estime que la pollution est principalement liée à l'activité urbaine et industrielle. Les polluants mesurés par les réseaux de mesures sont majoritairement le SO_2 et les fumées noires.

En 1967, le Conseil de l'Europe ¹ adopte cette définition : *" Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer ou une nuisance ou une gêne. "* Cette définition a le mérite de définir ce qu'est un polluant, mais elle est aussi très vaste et parfois ambiguë.

En France, en 1971, pour la première fois, le gouvernement nomme un "Ministre délégué auprès du Premier ministre, chargé de la Protection de la Nature et de l'Environnement".

D'un point de vue international, les années 1960-1980 ont vu naître la notion de pollution transfrontalière. C'est le cas de la pollution appelée plus communément "*pluies acides*" provoquant l'acidification des systèmes aquatiques et des forêts. Cette pollution est principalement due au SO₂ et aux oxydes d'azote (NOx ²), provenant des installations industrielles et du trafic routier.

Le Conseil des Communautés Européennes du 15 décembre 1983 donne une nouvelle définition de la pollution atmosphérique: *"L'introduction dans l'atmosphère par l'homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergie ayant une action nocive de nature à mettre en danger la santé de l'homme, à endommager les ressources biologiques et les écosystèmes, à détériorer les biens matériels et à porter atteintes ou à nuire aux valeurs d'agrément et autres utilisations légitimes de l'environnement"*.

Cette nouvelle définition détaille plus les impacts potentiels de la pollution mais introduit la notion d'agrément qui reste très subjective. Elle est étendue aux effets de l'énergie. La santé de l'homme est clairement mentionnée, et tous les écosystèmes sont concernés, de même que les biens matériels.

Au cours du temps, la perception de la pollution par l'homme a beaucoup évolué, d'un phénomène épisodique lié à des conditions météorologiques particulières, nous savons maintenant qu'elle est, peut-être, plus insidieuse et que même la pollution de fond peut avoir des conséquences en terme de santé publique.

¹ Créé le 5 mai 1949 par 10 États fondateurs, le Conseil de l'Europe a pour objectif de favoriser en Europe un espace démocratique et juridique commun, organisé autour de la Convention européenne des droits de l'Homme et d'autres textes de référence sur la protection de l'individu.

² Le terme NOx est un terme générique désignant une série de composés contenant de l'azote et de l'oxygène à différents degrés d'oxydation (protoxyde d'azote N₂O, monoxyde d'azote NO, dioxyde d'azote NO₂, tétraoxyde d'azote N₂O₄, trioxyde d'azote N₂O₃ parfois aussi pentoxyde d'azote N₂O₅), mais également, en présence de vapeur d'eau, les acides nitreux (HNO₂) et nitrique (HNO₃). La tendance actuelle est de résumer le terme NOx à deux composés principaux, le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO₂. Par la suite, le terme "NOx" sera utilisé pour désigner NO et NO₂, alors que le terme d'"oxyde d'azote" sera utilisé pour désigner l'ensemble des oxydes d'azote.

Différentes échelles spatio-temporelles sont à considérer dans la pollution atmosphérique car selon l'échelle l'impact du polluant n'est pas le même. A chacune de ces échelles correspondent des problèmes ou des modes de fonctionnement différents :

- A l'échelle locale, on parle de pollution de proximité. Des sites industriels ou le trafic routier sont à l'origine de la pollution, la source d'émissions est bien identifiée. La durée de vie de ces polluants à cette échelle est de quelques heures. Il suffirait donc de supprimer la source d'émissions pour résoudre rapidement le problème.
- A l'échelle régionale, l'échelle de temps de vie des polluants est de l'ordre de quelques jours et les polluants ont le temps de parcourir des distances importantes, de se transformer pour former des polluants secondaires et d'impacter des milieux ruraux. Les mesures de ces émissions peuvent être délicates à mener compte tenu de leur transformation.
- A l'échelle planétaire, cette échelle de temps est de l'ordre des années, la zone d'émission des polluants importe peu car une fois émis, ils vont s'accumuler dans l'atmosphère et y persister pendant plusieurs dizaines voire centaines d'années en participant aux impacts planétaires tels que la destruction de l'ozone stratosphérique ou le dérèglement climatique.

Actuellement, on considère que les émissions de polluants issues du trafic routier participent à l'aggravation de l'effet de serre et à la détérioration de la qualité de l'air

2. L'effet de serre

L'effet de serre naturel retient par captation la réémission vers l'Espace du rayonnement infrarouge émis par la Terre. Ce rayonnement infrarouge provient de la partie du rayonnement solaire absorbée par le sol terrestre (71% du rayonnement solaire) qui sert à réchauffer ce dernier et qui est lui-même ré-émis (comme un corps noir) avec un maximum dans l'infra-rouge (vers 10 μm). Ce mécanisme permet ainsi à la Terre de se réchauffer. Sans l'effet de serre naturel, sur Terre il ferait environ -19°C [3]. Les gaz à effet de serre (GES) naturellement présents dans l'atmosphère terrestre sont principalement, la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), et le méthane (CH_4).

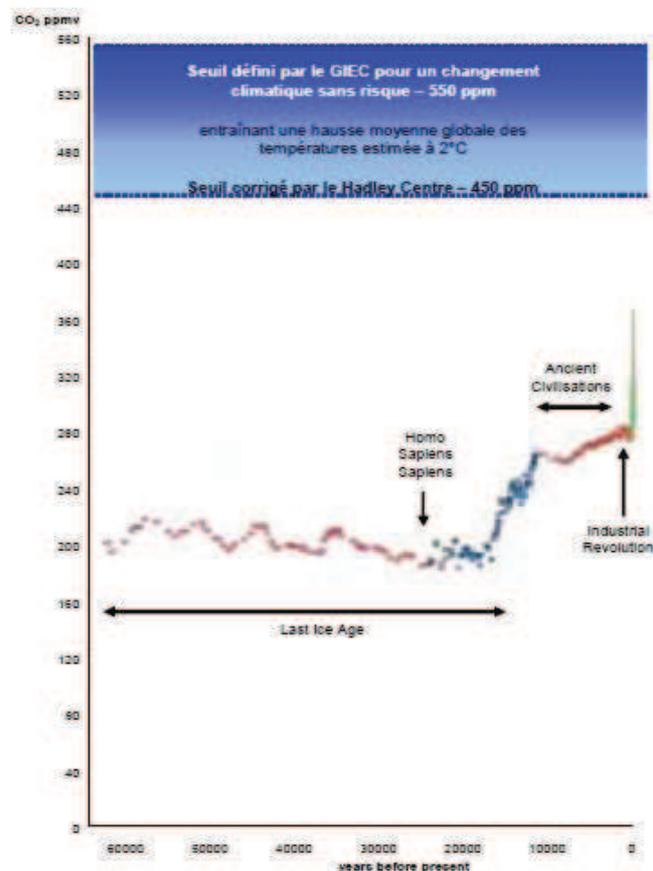
Cependant, depuis l'ère industrielle, les émissions de GES sont en très grande partie liées à l'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon). Le développement économique a conduit à l'augmentation des concentrations des GES et fait peser un risque de modifications climatiques majeures pour la planète.

Selon le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) [4], les émissions anthropiques annuelles de CO_2 ont progressés de 80% environ entre 1970 et 2004 [5]. Ces valeurs sont aujourd'hui bien supérieures aux valeurs historiques déterminées par l'analyse des carottes glacières

portant sur plusieurs millénaires. Les émissions de CO_2 anthropiques sont estimées responsables de 76,7% de l'effet de serre additionnel dans les émissions totales de GES de 2004, les parts respectives du CH_4 et du N_2O responsables de l'effet de serre additionnel sont de 14,3 et 7,9% respectivement [5].

Un moyen simple pour comparer entre eux l'effet des différents gaz à effet de serre est d'utiliser le Pouvoir de Réchauffement Global (PRG). Le PRG est le rapport entre l'énergie renvoyée vers le sol en 100 ans par kilogramme de gaz et celle que renverrait 1 kilogramme de CO_2 . Il dépend des pouvoirs radiatifs et des durées de vie des gaz. Le CO_2 a un pouvoir de réchauffement de 1 (puisqu'il sert de référence), le méthane (CH_4) a un PRG de 25, et le N_2O de 298.

En 2007, le GIEC publie son 4ème rapport, le "Changement climatique 2007 : les bases scientifiques physiques" (Source GIEC, 2007). Le bilan de six années de travaux menés par 2 500 scientifiques, confirme le rôle des émissions de gaz à effet de serre, la gravité des changements climatiques en cours, une perspective d'élévation de la température moyenne de 1,8°C à 4°C et la hausse du niveau des océans de près de 60 cm d'ici la fin du siècle.



Source : School of Environmental Science, UEA.

Figure 2 Évolution de la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère au cours des 60 000 dernières années [6]

Le GIEC établit un diagnostic alarmant des impacts du réchauffement climatique: le réchauffement déjà en cours frappera toutes les régions du monde, mais prioritairement les pays en développement d'Afrique et d'Asie. A l'heure actuelle, la communauté mondiale est à la recherche d'un nouvel accord multilatéral qui prolongera le Protocole de Kyoto qui prendra fin en 2012.

Le protocole de Kyoto, adopté en 1997, stipule que les émissions de gaz à effet de serre principaux des 40 pays les plus industrialisés, dont les pays de l'Europe, doivent être réduites d'au moins 5% par rapport à 1990, sur la période 2008-2012. L'Europe devait réduire ses émissions de 8%, la France quant à elle avait un objectif de stagnation de ses émissions du fait de son important parc de centrales nucléaires. Les gaz à effet de serre concernés sont: CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, et SF₆. Ce protocole est entré en vigueur le 16 février 2005. Le protocole a conduit à l'instauration d'un marché de quotas de carbone. Chaque pays reçoit autant d'Unités de Quantité Attribué (UQA) que son objectif d'émissions de gaz à effet de serre.

3. La qualité de l'air

3.1. Généralités

L'air que nous respirons constitue un des éléments principaux nécessaires à la vie des êtres vivants sur Terre. Les êtres vivants ont besoin d'oxygène pour vivre, la respiration est l'un des moyens pour nos cellules d'obtenir de l'énergie utile pour alimenter l'activité cellulaire. La respiration cellulaire est l'ensemble des réactions qui ont lieu dans les cellules des organismes vivants pour convertir l'énergie biochimique des nutriments provenant de l'alimentation (le sucre, les acides aminés et les acides gras) en molécule d'énergie, l'ATP (Adénosine TriPhosphate). L'énergie ainsi stockée sous forme d'ATP peut ensuite être utilisée pour approvisionner les processus nécessitant de l'énergie, tels que la biosynthèse, la locomotion ou le transport de molécules à travers les membranes cellulaires. Comme beaucoup d'êtres vivants, l'homme a besoin d'oxygène, chaque jour, 15000 litres d'air passent par les poumons. De plus, lors d'un exercice physique intense, cette consommation d'air ambiant peut être multipliée par quatre.

La composition de l'air peut être modifiée par des éléments nuisibles à notre santé et à notre environnement que l'on appelle polluants.

La surveillance de la qualité de l'air en France est assurée par des associations indépendantes agréées par le ministère de l'environnement, telles qu'Airparif et l'ASPA³, chargées pour le compte de l'État et des pouvoirs publics, de la mise en œuvre des moyens de surveillance. La loi sur l'air du 30 décembre

³ Airparif et l'ASPA (Association pour la Surveillance et l'Étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace) sont des associations créées en 1979 et 1977, elles sont agréées par le ministère de l'Environnement pour la surveillance de la qualité de l'air sur l'ensemble de l'Île-de-France et de l'Alsace.

1996 [7], plus connue sous le nom de la loi LAURE "Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie", reconnaît à chacun le "droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé" et a permis la généralisation de la surveillance de la qualité de l'air en France. Les associations surveillent la qualité de l'air grâce à des dispositifs de mesure et à des outils de simulation informatique. Elles ont également le devoir d'informer les citoyens, les médias et les autorités sur la qualité de l'air au quotidien ainsi qu'en cas d'alerte à la pollution atmosphérique. Ces associations ont pour mission de comprendre les phénomènes de pollution et d'évaluer les stratégies de lutte contre la pollution atmosphérique.

3.2. Législation

Dès 1970, l'agence américaine de protection de l'environnement (Environmental Protection Agency, EPA) a pour but de s'assurer que la concentration des polluants reste inférieure aux valeurs limites définies par les normes. Ses missions sont la protection de la santé des citoyens et la sauvegarde de l'environnement (air, terre, eau). En France, dès les années 1980, des objectifs de réduction des rejets de polluants, le développement d'activités de surveillance et de recherche sont mis en place. En 1985, la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP) est mise en place, sur le principe de "pollueur = payeur" afin de faire respecter ces lois. Cette taxe parafiscale s'applique aux dépassements des quotas d'émissions de SO₂, ainsi que d'autres polluants tels que les NO_x, l'acide chlorhydrique (HCl) et les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM). Elle est proportionnelle aux quantités émises par les activités industrielles ou ménagères (production de déchets). Cette taxe doit permettre de mieux prendre en compte les dommages causés à l'environnement et à termes dissuader les pratiques polluantes.

La directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 de la Communauté Européenne [8] est adoptée. Cette directive concerne l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air et elle fournit un cadre législatif communautaire sur la qualité de l'air. Un des objectifs de cette directive est d'évaluer, sur la base de méthodes et de critères communs, la qualité de l'air ambiant dans les États membres, ainsi que de faire en sorte que le public soit informé, entre autres, par des seuils d'alerte. La qualité de l'air dans les États membres devra donc être évaluée et le public informé en cas de dépassement des seuils d'alerte. Les États membres s'engagent à améliorer la qualité de l'air si elle n'est pas satisfaisante.

La mise en œuvre de cette directive se traduit en France par l'adoption par le Parlement, le 30 décembre 1996, de la loi "LAURE" (96-1236) [7]. Elle définit les différents seuils de concentration pour évaluer la qualité de l'air dans les grandes agglomérations tels que les valeurs limites à ne pas dépasser et les seuils d'alerte. Elle prévoit aussi tout un ensemble de mesures fortes pour atteindre ses objectifs telles que la possibilité pour les préfets, en cas d'urgence, de restreindre ou suspendre des activités polluantes, y compris la circulation des véhicules. Elle prévoit également des dispositions répressives.

De nombreuses lois et décrets se succèdent ensuite dans les années qui suivent, notamment l'arrêté du 2 février 1998 [9] relatif à la consommation d'eau qui fixe l'essentiel de la réglementation en matière d'émissions des installations industrielles pour la protection de l'environnement.

L'arrêté du 10 janvier 2000 [10] traite du mode de détermination de l'indice de qualité de l'air et du mode de calcul des indices relatifs respectivement au dioxyde de soufre (SO₂), au dioxyde d'azote (NO₂), à l'ozone (O₃) et aux particules en suspension. Le décret n°2002-213 du 15 février 2002 [11] ajoute à la liste des polluants, le plomb, le monoxyde de carbone (CO) et le benzène, et fait la distinction entre les particules fines et les particules en suspension. L'arrêté du 17 mars 2003 [12] concerne les modalités de surveillance de la qualité de l'air et des mesures d'information des citoyens. Le décret n°2003-1085 du 12 novembre 2003 [13] modifiant le décret n°98-360 du 6 mai 1998 traite en particulier des seuils de recommandation, d'information et d'alerte pour l'ozone.

L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) recommande des niveaux d'exposition (concentrations et durées) au-dessous desquels il n'a pas été observé d'effets nuisibles sur la santé ou la végétation, cf. *Tableau 1*. Les valeurs de concentration des polluant sont en microgramme par mètre cube d'air.

Polluants	Durée d'exposition						
	10 min	15 min	30 min	1 h	8 h	24h	Année
Dioxyde d'azote (NO ₂)				200			40
Ozone (O ₃)					100		
Dioxyde de soufre (SO ₂)	500					20	
PM ₁₀						50 à ne pas dépasser plus de 3 jours par an	20
PM _{2,5}						25 à ne pas dépasser plus de 3 jours par an	10
Monoxyde de carbone (CO)		100 000	60 000	30 000	10 000		

Tableau 1 Valeurs guides en $\mu\text{g.m}^{-3}$ de la qualité de l'air de l'OMS depuis 2000 et depuis 2006 pour l'ozone [14]

Si la plupart des polluants mentionnés ci-dessus ont des sources d'émissions bien identifiées, il n'en va pas de même pour l'ozone qui est un polluant secondaire.

3.3. Impact sur la santé

Les études épidémiologiques menées depuis les années 90 ont mis en évidence des relations statistiques entre des indicateurs d'exposition aux polluants atmosphériques (concentrations en polluants dans l'air

ambiant) et la survenue d'évènements sanitaires dans la population (nombre de décès, de cas d'asthmes...). Plusieurs travaux, menés dans différents pays, sur des populations et avec des méthodologies distinctes, ont démontré des résultats analogues. Ces travaux établissent le lien entre l'exposition aux polluants d'une part, et l'impact à court terme sur la santé d'autre part, telles que la mortalité et l'hospitalisation. Aux États-Unis l'étude NMMAPS (National Morbidity, Mortality and Air Pollution Study) et en Europe, l'étude APHEA (Air Pollution and Health: A European Approach) ont permis la mise en évidence de cette corrélation exposition/risque.

En Île-de-France, les études ERPURS (Évaluation des Risques de la Pollution Urbaine pour la Santé) ont pour objectif la surveillance des risques sanitaires de la pollution urbaine sur la population, ces études sont effectuées par l'Observatoire Régional de Santé de l'Île-de-France. Ce programme a été mis en place en 1990, le principe de ces études est de mesurer les variations journalières (en Ile de France) entre les corrélations des indicateurs de qualité de l'air et de la santé. Au niveau national, c'est le Programme de Surveillance Air et Santé (PSAS), coordonné par l'Institut de Veille Sanitaire, qui réalise ces travaux de surveillance de plusieurs villes françaises.

Selon, la *Figure 3*, l'augmentation de la concentration de dioxyde d'azote de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aggrave le risque relatif⁴ de décès toutes causes confondues de 0,9%, alors que l'augmentation de la concentration de particules fines ($\text{PM}_{2,5}$) de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aggrave le risque de décès pour causes respiratoires de 1,1% et de décès pour causes cardio-vasculaires de 0,6%.

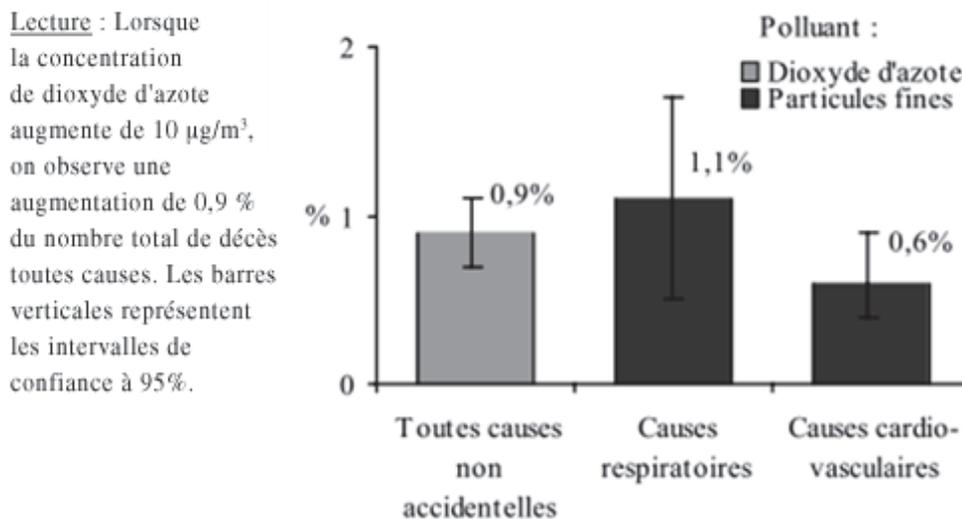


Figure 3 Augmentation du risque relatif lorsque les niveaux de polluants augmentent de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, polluants en fonction d'indicateurs sanitaires différents [15]

⁴ Le risque relatif (RR) est une mesure statistique souvent utilisée en épidémiologie, mesurant le risque de survenue d'un événement entre deux groupes

L'accroissement du risque relatif a été établi en fonction d'indicateurs sanitaires différents (décès, hospitalisation, appels reçus à SOS Médecins), ce qui a permis de montrer que les effets de la pollution atmosphérique se faisaient ressentir sur des affections de gravités différentes, allant des consultations en urgence, à des décès.

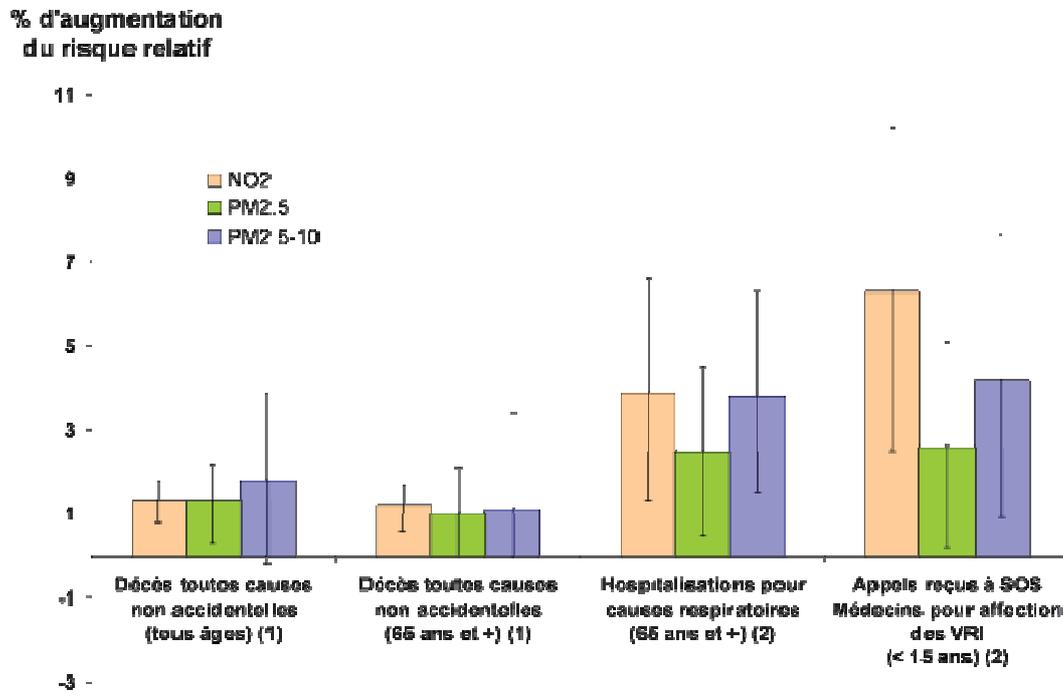


Figure 4 Augmentation du risque relatif selon les niveaux de polluants en fonction d'indicateurs sanitaires différents [16]

Les conclusions de l'étude ERPURS ont démontré que pour une région comme l'Île de France, le dioxyde de soufre et les particules entraîneraient une "surmortalité" de plus de 400 cas par an: quelques 260 à 350 décès induits par des accidents cardio-vasculaires et 50 à 80 décès dus à des complications respiratoires graves (Source APHEA). Globalement, les particules, SO₂, NO_x et O₃ auraient un impact sur la mortalité globale des populations.

Une augmentation de 50 µg/m³ du niveau moyen journalier de photo oxydants (NO₂, O₃) s'accompagne les jours suivants d'une augmentation de 1 à 4% de la mortalité cardiovasculaire et de 4 à 5% de la mortalité respiratoire (Source APHEA).

La présence d'ozone troposphérique peut provoquer des réductions significatives de la fonction pulmonaire ainsi qu'une inflammation des voies respiratoires. En raison de sa faible solubilité dans l'eau, l'ozone peut pénétrer profondément dans les poumons. Les problèmes les plus courants sont l'asthme et les maladies pulmonaires nécessitant une hospitalisation. L'ozone provoque également des irritations oculaires et peut être liée au développement d'allergies ainsi qu'à l'aggravation de la réaction allergique [17].

Selon l'OMS, plus de 2 millions de décès prématurés chaque année sont attribuables à la pollution de l'air en milieu urbain qui provient de la combustion de combustibles fossiles. Plus de la moitié d'entre eux se produisent dans les pays en développement [18].

3.4. La pollution photochimique: O₃

Au cours des années 80, la pollution photochimique ou la pollution liée à l'augmentation de la concentration d'ozone dans les grandes agglomérations devient un sujet de préoccupation [19-21]. De plus, la pollution photochimique est délicate à gérer car l'ozone n'est pas directement émis dans l'atmosphère mais est le résultat de réactions photochimiques : c'est un polluant dit secondaire.

3.4.1. Définition

L'ozone est une molécule triatomique, formée de 3 atomes d'oxygène, et de formule chimique O₃. Lorsque l'ozone se forme au niveau de la stratosphère, cette molécule protège les êtres vivants contre les effets néfastes des rayons solaires ultraviolets. Sa présence y est donc indispensable. C'est pourquoi plus de 190 pays, y compris les États-Unis, ont signé le Protocole de Montréal en 1987, qui préconisait l'élimination des produits chimiques, notamment les CFC (Chlorofluorocarbures), qui contribuaient à la destruction de l'ozone stratosphérique.

Par contre, au niveau de la troposphère, c'est à dire à la surface de la Terre, l'ozone peut être présent naturellement mais en très faible quantité. Lorsque sa concentration augmente, il joue alors le rôle d'un polluant, et peut avoir des effets néfastes sur la santé de l'homme (toux, essoufflement, irritation, etc.), les végétaux et les matériaux.

3.4.2. Formation de l'ozone

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'ozone est un polluant dit "secondaire" car il n'est pas émis directement par une activité polluante. C'est le résultat de réactions chimiques faisant intervenir les oxydes d'azote et les COV, sous l'action du rayonnement solaire et par vent faible (un vent fort permettant la dispersion). C'est pourquoi on dit également que l'ozone est un polluant "photochimique", apparaissant lors de périodes d'ensoleillement intense.

L'ozone a été mesuré à Paris pour la première fois dès la fin du 19^{ème} siècle. Ses niveaux de fond dans la troposphère sont en augmentation constante à l'échelle de tout l'hémisphère nord où ils ont été multipliés par 5 en un siècle (Source Airparif).

Notions de base de chimie atmosphérique

La formation de l'ozone troposphérique est directement liée à la présence d'oxydes d'azote et notamment de dioxyde d'azote (NO₂).

Les principaux mécanismes chimiques conduisant à la formation d'ozone sont résumés dans la Figure 5.

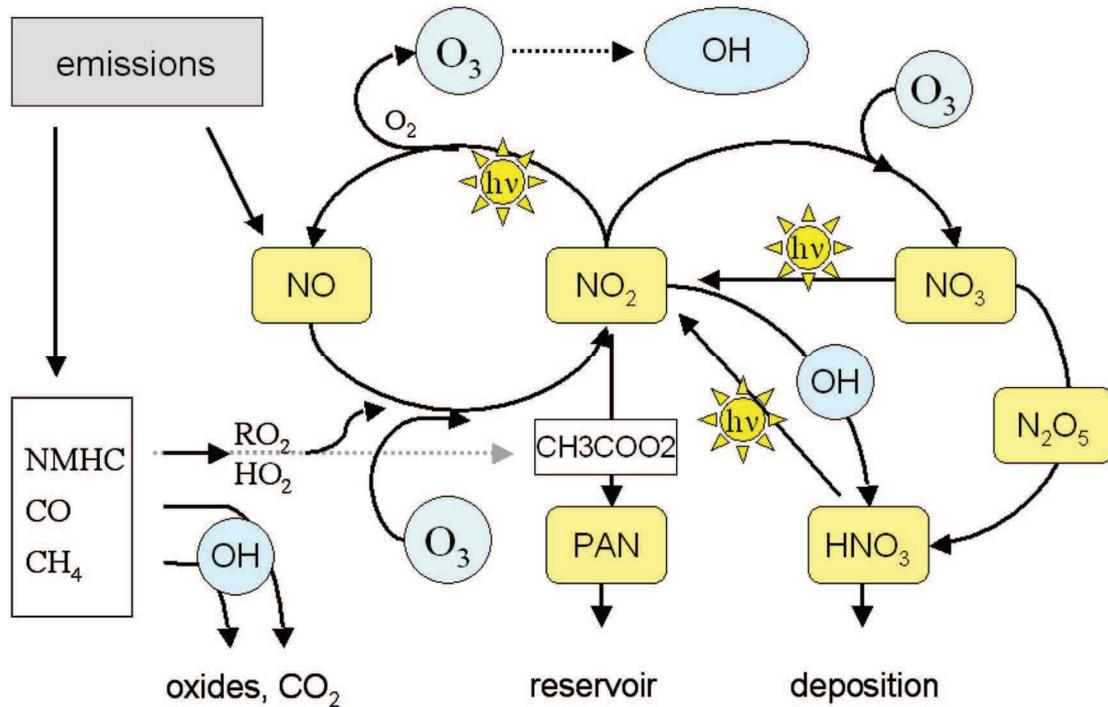
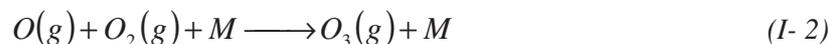


Figure 5 Processus de base en chimie de la troposphère [22]

La production d'ozone dans la troposphère est initiée par la photodissociation du dioxyde d'azote NO_2 par la partie du rayonnement solaire ayant des longueurs d'ondes comprises entre 280 et 430 nm (cf. réaction I- 1).



L'atome d'oxygène formé dans la réaction I- 2 est extrêmement réactif et réagit avec une autre molécule de O_2 , formant ainsi l'ozone:



La réaction I- 2, exothermique, conduit à une libération d'énergie. Cette énergie peut briser à nouveau une liaison de O_3 pour reformer O_2 (O_3 formé est excité). L'élimination de cet excès d'énergie se fait par l'intermédiaire d'un 3^{ème} corps (M: intermédiaire de collision) qui par collision avec O_3 va "emporter" avec lui une partie de l'énergie libérée. On va donc désexciter O_3 en excitant M. Cette désexcitation stabilise O_3 . Comme il s'agit d'une désexcitation collisionnelle, ce sont les molécules présentes en plus haute concentration qui vont agir (N_2 , O_2 , Ar, etc.), car le taux de collision dépend de la pression ou de la concentration des gaz.

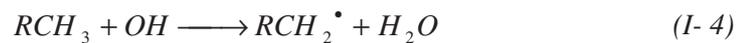
L'ozone ainsi formé peut réagir avec NO (I- 3), pour reformer NO_2 . Dans des zones à fortes émissions de NO, région à fort trafic routier par exemple, la destruction de l'ozone peut devenir importante:



Le trafic routier joue donc à la fois le rôle d'initiateur d'ozone par ses émissions de NO_x combinées au rayonnement solaire en journée et le rôle de consommateur d'ozone par ses émissions de NO en fin de journée, et pendant la nuit. En raison de la dépendance de la réaction I- 3 à l'égard du rayonnement solaire, la production d'ozone provenant de la circulation routière est beaucoup plus importante durant l'été.

Toutefois ces deux réactions ne permettent pas d'expliquer les pics d'ozone mesurés par les réseaux en périphérie des agglomérations.

Les COVs viennent perturber l'équilibre constitué par ces deux réactions. Ils réagissent avec le radical OH, présent dans l'atmosphère dès qu'il y a de la lumière et/ou avec NO_3 la nuit, et génèrent en présence d'oxygène un radical peroxyde de structure type RO_2 .

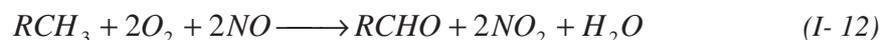
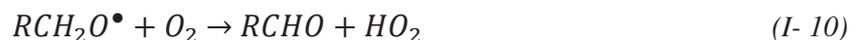
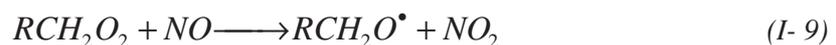


Ce radical RCH_2O_2 réagit avec NO pour former NO_2 :



Mais cette fois-ci la transformation $NO \rightarrow NO_2$ se fait sans qu'il y ait consommation de O_3 .

Le schéma de dégradation d'un hydrocarbure de type RCH_3 peut s'écrire avec les réactions suivantes :



Chaque fois qu'un hydrocarbure réagit avec un OH, cela conduit à la formation de deux molécules de NO₂ qui vont permettre l'accumulation de O₃

Les NO_x ont une durée de vie assez courte (de 1 à 4 jours) et donc, leurs effets les plus importants sur la formation d'ozone se limitent à un rayon proche de la source d'émission. Toutefois, Matthes et al. [23] ont constaté que la transformation des NO_x à partir des COVNM, en nitrate de peroxyacétyle (NPA ou PAN)⁵ à durée de vie plus longue a le potentiel de transporter les NO_x vers des régions aussi éloignées que l'Arctique.

Les oxydes d'azote sont des polluants particulièrement surveillés car ils sont à l'origine de la formation de NO₂ dans les villes et de O₃ en périphérie des centres villes. Le trafic routier est une des sources majeures.

4. L'impact du trafic routier

Une augmentation du trafic se traduit par un fort accroissement des émissions de gaz et particules, notamment dans les grandes agglomérations.

Or, cette augmentation de mobilité principalement liée aux transports terrestres se traduit par l'émission de nombreux gaz et particules, ce qui a un impact sur la composition de l'air ambiant et donc sur la qualité de l'air que nous respirons.

Les climatologues estiment que l'invention des machines à vapeur (invention de James Watt) en 1769, permettant de convertir l'énergie des combustibles fossiles en mouvement d'une roue, peut être considérée comme le point de départ d'une importante altération de l'effet de serre naturel [22]. Ces moteurs ont non seulement initialisé la révolution industrielle, mais aussi l'ère du transport moderne.

4.1. Émissions de dioxyde de carbone (CO₂)

A partir de 1940, le trafic routier a pris de plus en plus d'importance, devançant tous les autres modes de transport (transports maritime et ferroviaire) et émettant de plus en plus de CO₂ (cf. *Figure 6*). Ce moyen de transport est responsables, en 2000, de 75 à 80% de toutes les émissions de CO₂ associées aux transports aux États-Unis [24].

⁵ Le nitrate de peroxyacétyle a pour formule développée CH₃COO₂NO₂. Ce composé est, tout comme l'ozone et les aldéhydes, un des polluants oxydants photochimiques de l'air, d'origine anthropique. Il agit un peu comme l'ozone en oxydant la matière et en produisant des radicaux libres. Il agit à faible dose sur les muqueuses, c'est un gaz mutagène et cancérigène.

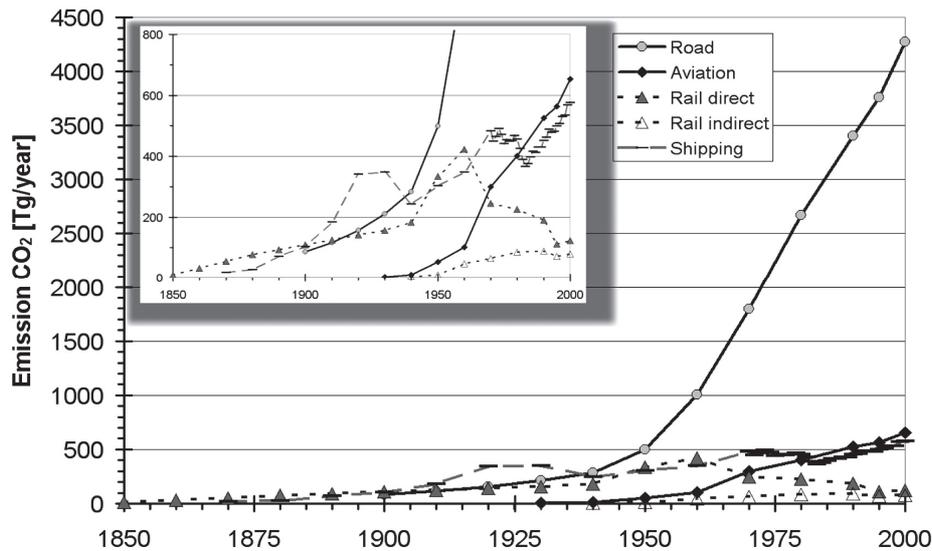


Figure 6 Émissions de CO_2 provenant du secteur des transports 1900-2000 aux États-Unis [24].
L'encart montre les valeurs les plus faibles avec une résolution plus élevée de l'axe des y.

En France, malgré une diminution des émissions globales de CO_2 , de 1980 à 2009, les émissions du transport routier ont progressé de 481% de 1960 à 2010 et 9% entre 1990 et 2010, cf. Figure 6. Cette hausse s'explique en grande partie par l'augmentation du trafic routier (717% entre 1960 et 2009 et 31% entre 1990 et 2010) [25].

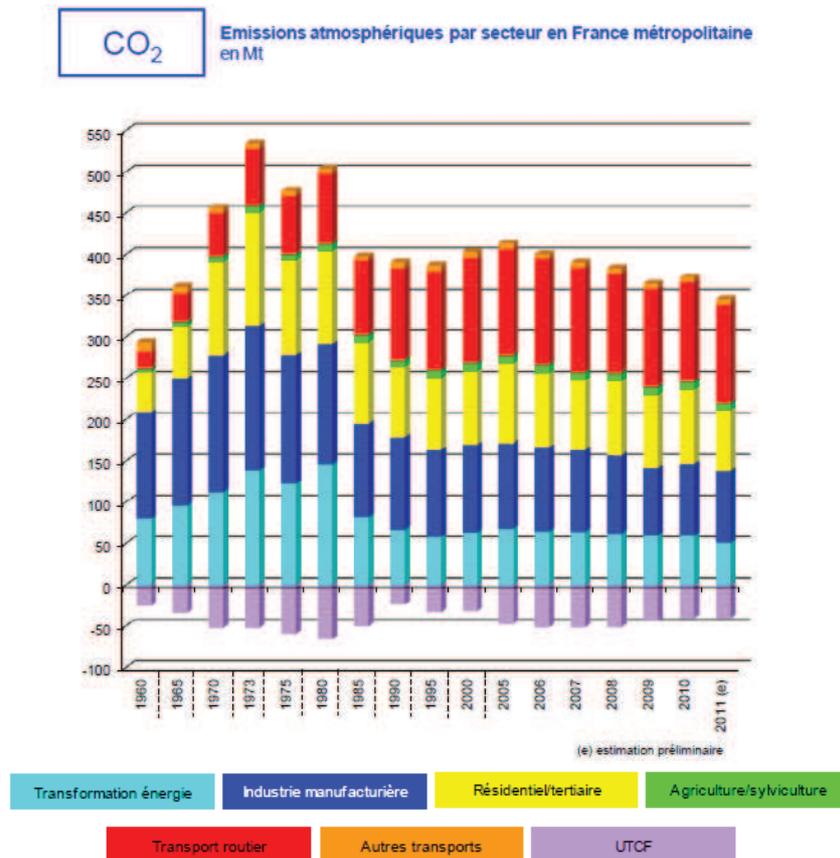


Figure 7 Émissions atmosphériques de CO_2 en France en mégatonnes, de 1960 à 2011, par secteur économique [25]

Toutefois, entre 2001 et 2004, les émissions se stabilisent pour ensuite diminuer légèrement entre 2005 et 2007 (-1,8%), cf. *Figure 7*. Cette décroissance est encore plus marquée en 2008 (-5% par rapport à 2007) du fait de la mise en place de la prime à la casse qui a permis d'accélérer le renouvellement du parc automobile par des véhicules moins énergivores et de la flambée des prix du carburant au cours du premier trimestre 2008. En 2009, la baisse par rapport à 2008 est d'environ 1%. En 2010, la légère augmentation des émissions s'explique par la reprise de l'activité en France.

En 1998, l'ACEA (*Association des constructeurs européens d'automobiles*) s'engage à atteindre en 2008 un niveau d'émission de CO₂ de 140 g/km taux mesuré conformément à la directive 93/116/CE qui définit la procédure de mesure communautaire en moyenne pour les voitures neuves commercialisées dans l'UE, ce qui équivaut à une réduction de 25% par rapport à 1995.

Les constructeurs ayant des difficultés à respecter cet accord, le Parlement européen a adopté, le 17 décembre 2008, le compromis sur le projet de loi visant à réduire les émissions de CO₂ des voitures neuves à partir de 2012. Ce compromis prévoit d'étaler, sur la période 2012- 2015, l'effort demandé aux constructeurs pour ramener la moyenne des émissions de CO₂ des voitures neuves à 130 grammes par km (120 g/km en comptant la contribution des équipements et des pneumatiques). Le compromis introduit un second objectif de 95 grammes de CO₂/km d'ici à 2020.

Après avoir été l'un des deux pays européens avec le Portugal à avoir réussi à atteindre l'objectif de l'accord volontaire de réduction des émissions de CO₂ de 140g/km en 2008, sous l'effet du dispositif bonus/malus et de l'introduction de biocarburant (fin 2009), soit une baisse de 9 g en un an, la France a dépassé l'objectif de 130 g/km de CO₂ en 2010, qui était fixé à 2015 (cf. *Figure 8*). Ainsi, les économies globales du parc neuf vendu en 2010 sur le CO₂, représentent 75 000 tonnes sur un an (en considérant un kilométrage moyen de 15 000 km). Ce qui équivaut à une diminution de 0,07% du total des émissions de CO₂ relatives au transport routier, et à une diminution de 0,02% des émissions globales de CO₂ en France sur un an.

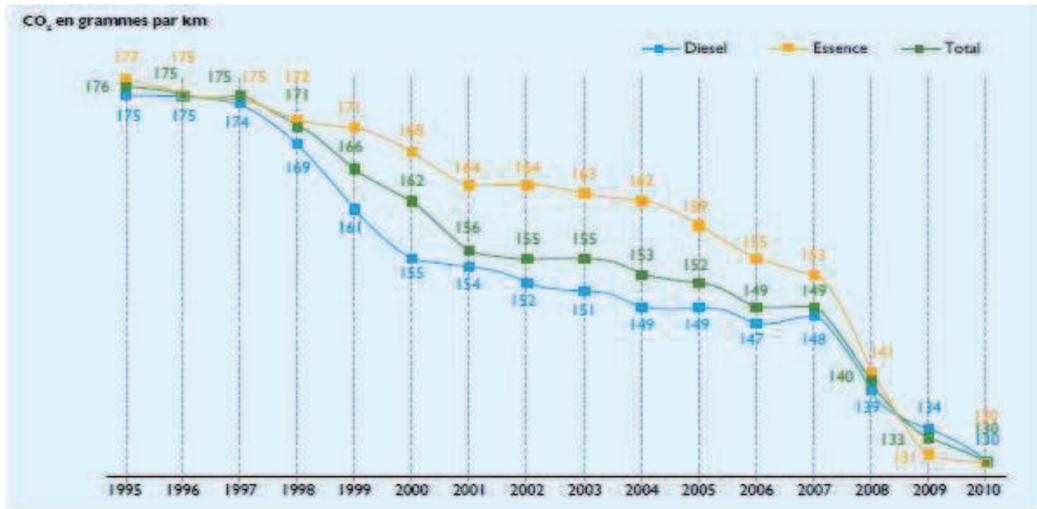


Figure 8 Évolution du taux moyen d'émissions de CO₂ en France depuis 1995 pour les véhicules neufs vendus en France [26]

De plus, un dispositif bonus/malus ayant pour objectif d'inciter financièrement les acheteurs de véhicules neufs à privilégier les véhicules les moins émetteurs de CO₂ a été instauré en France. Ce dispositif est basé sur un barème, en fonction du nombre de grammes de CO₂ émis par kilomètre par les voitures neuves. Par exemple, l'aide accordée à un véhicule de la classe A, soit un véhicule émettant moins de 60g/km, était d'un montant de 5000€ en 2010. Alors qu'un malus pénalisait financièrement l'acheteur d'un véhicule émettant plus de 156 g/km. Ce malus pouvait atteindre 2600€ pour un véhicule émettant plus de 240 g/km



Figure 9 Répartition des ventes par classe CO₂ figurant sur l'étiquette énergie/CO₂ [26]

De plus, des pénalités financières importantes seront appliquées aux constructeurs qui ne respecteraient pas ces engagements. Chaque gramme de CO₂ dépassant les objectifs des constructeurs sera facturé, ce qui compte tenu du nombre de véhicules vendus pourrait être extrêmement pénalisant.

La réduction de la consommation des véhicules est donc devenue un enjeu majeur pour les constructeurs, d'autant que le prix des carburants ne cessant d'augmenter, les consommateurs sont de plus en plus sensibles au classement énergétique des véhicules.

Les véhicules Diesel sont moins émetteurs de CO₂ et moins consommateurs de carburant que les véhicules à allumage commandé. Pour cette raison, ils ont vu leur vente s'envoler notamment en France. Le taux de diésélisation des ventes des véhicules neufs est en constante augmentation depuis 1990, cf. *Figure 10*, il est passé de 33 à 70% en 2010.



Figure 10 Évolution du taux de diésélisation des ventes de véhicules neufs de 1990 à 2010 [26]

Les efforts des constructeurs automobiles sur de nouvelles gammes de véhicules consommant moins de carburant sont illustrés par la *Figure 11*. La réduction de consommation est de 1 litre en 4 ans pour un véhicule à allumage commandé et de 0,7 litres pour un véhicule Diesel.

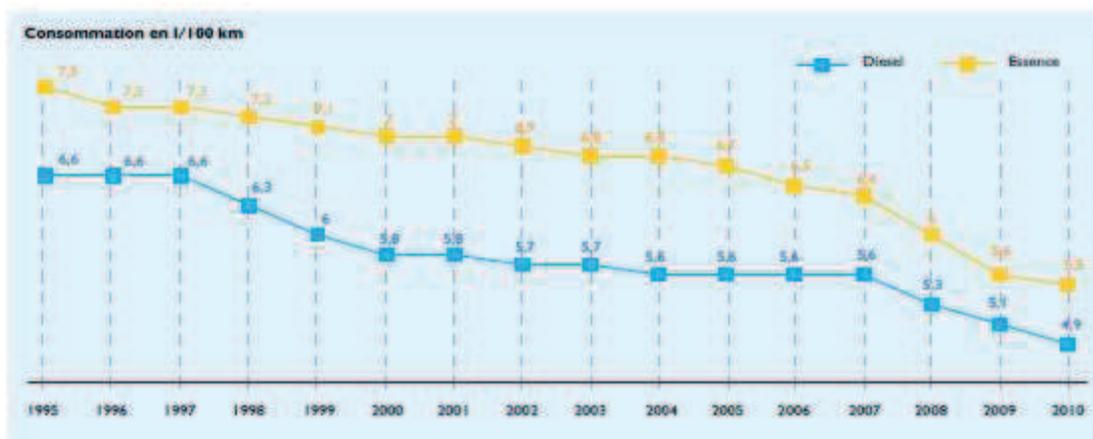


Figure 11 Évolution de la consommation moyenne en France sur les véhicules neufs, vendus entre 1995 et 2010 [26]

4.2. Émissions de NOx et COVs

Le transport routier était responsable de 62% des émissions de NOx en France en 1990, de 58% en 2000 et de 55% en 2010 selon le CITEPA⁶ [25], malgré la diminution des émissions, il dépasse toujours largement le secteur de l'industrie manufacturière qui est le second plus gros émetteur.

Depuis 1980, la part des émissions de NOx dues au trafic routier est en constante diminution, cf. *Figure 12*. Elle a diminué de 47% de 1990 à 2009. Cette baisse s'explique par l'introduction progressive de convertisseurs catalytiques sur les véhicules particuliers. De plus, l'entrée en vigueur des normes Euro III et IV pour les poids lourds respectivement en 2002 et 2007 et de la norme Euro 4 en 2005 pour les véhicules particuliers, a contribué à diminuer les émissions de NOx. Cependant, avec 53,5% des émissions de NOx attribuées en 2009 au transport routier, ce secteur reste toujours le premier émetteur de NOx en France.

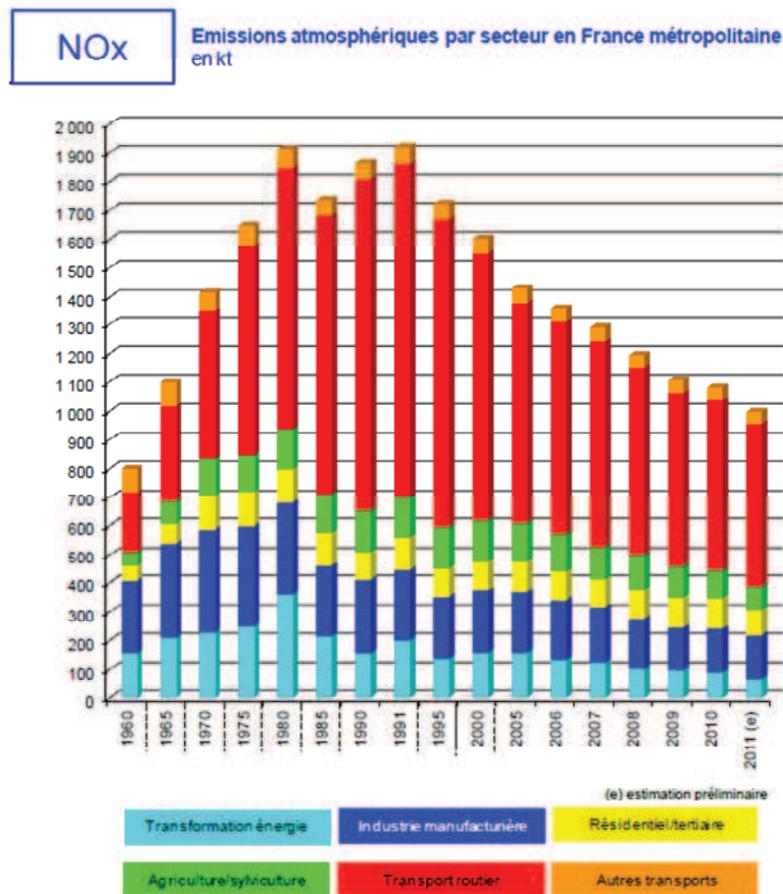


Figure 12 Émissions atmosphérique de NOx en France en kilotonnes, de 1960 à 2011, par secteur économique [25]

⁶ Le Centre Interprofessionnel Techniques d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), créé en France en 1961, est une agence à but non lucratif régie par la loi de 1901. Cette agence a pour but d'identifier, d'analyser et de diffuser des informations sur la pollution atmosphérique et le changement climatique et sert de référence en matière de pollution atmosphérique en France.

Concernant les émissions de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), celles-ci ont diminué de 88% entre 1990 et 2009 dans le secteur du transport routier. Cette diminution a été rendue possible grâce aux pots catalytiques qui équipent la plupart des véhicules à allumage commandé depuis 1993 mais aussi grâce à la part croissante de véhicules à moteur Diesel moins émetteurs de COVNM, cf. *Figure 13*.

Les véhicules Diesel ont eux aussi été équipés de DOC (Diesel Oxidation Catalyst), la forte teneur en oxygène des gaz d'échappement des véhicules Diesel empêchant l'utilisation de catalyseurs trois voies. Il convient de rappeler qu'au cours des 30 dernières années, plus d'un véhicule sur deux vendus en France est un véhicule Diesel [27].

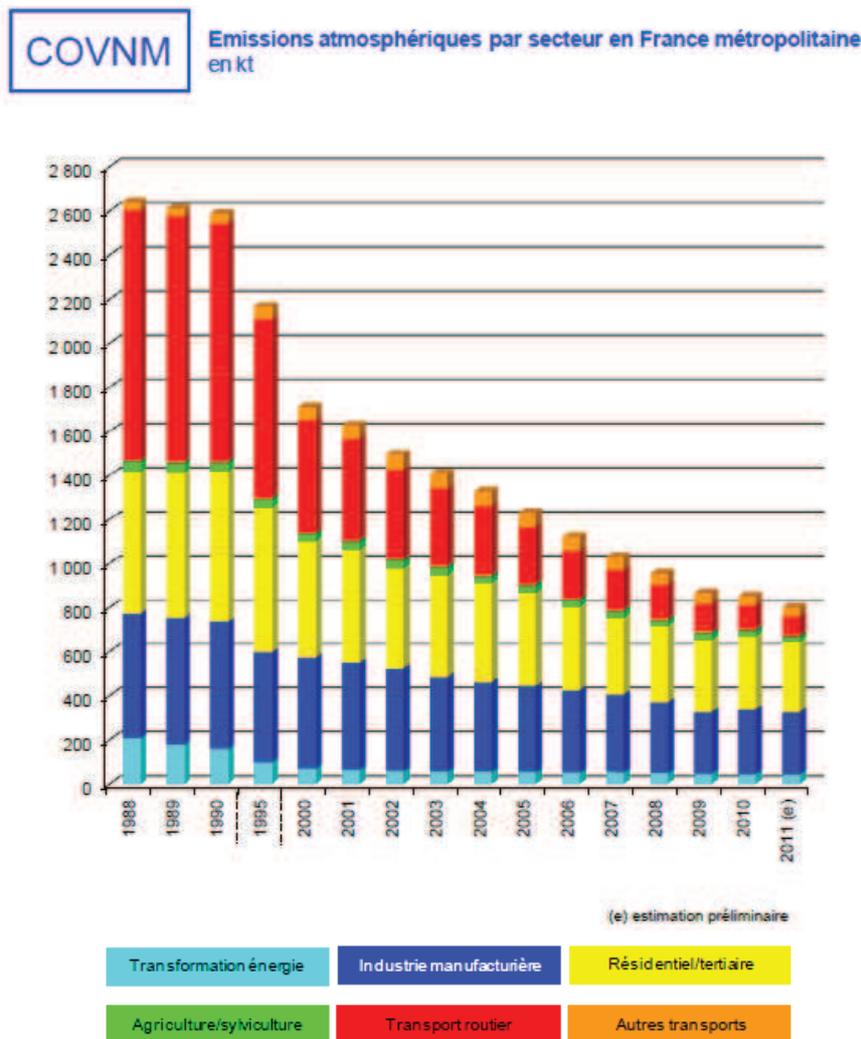


Figure 13 Émissions atmosphérique de COVNM en France en kilotonnes, de 1988 à 2011, par secteur économique [25]

4.3. Émissions de particules (PM)

Les émissions de particules fines (PM) ont globalement diminué depuis 1990, mais la part d'émission de PM attribuée au transport routier a diminué seulement à partir des années 1999 grâce à l'introduction du filtre à particules (FAP) sur les véhicules Diesel.

Les particules sont constituées de fines matières liquides ou solides dispersées dans l'air ambiant, elles se forment par condensation, par accumulation ou par pulvérisation mécanique. Elles sont directement émises ou résultent de réactions chimiques entre précurseurs. Les particules d'origine automobile sont généralement fines ou ultrafines et sont composées d'éléments carbonés, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de sulfates.

On distingue en métrologie, trois catégories de particules fines: PM_{10} , $PM_{2,5}$, $PM_{1,0}$, selon la taille du diamètre aérodynamique des particules en micromètre (10^{-6} m), méthodologie reconnue par l'Agence Européenne pour l'Environnement⁷ (AEE) et largement utilisée en Europe. Les particules PM_{10} , $PM_{2,5}$, $PM_{1,0}$, ont respectivement, un diamètre inférieur à 10, 2,5 et 1 micromètres. Les effets des particules sont variables selon leur taille et leur composition physico-chimique. Du point de vue de la santé humaine, les particules comprises entre 3 et 10 μm se déposent sur la trachée et les bronches. Les particules inférieures à 3 μm atteignent les alvéoles pulmonaires. Les particules fines ($PM_{2,5}$) font actuellement l'objet des préoccupations sanitaires les plus importantes. En 2010, les émissions de PM_{10} sont estimées à 428 000 tonnes, les secteurs les plus émetteurs de PM_{10} en France sont l'agriculture-sylviculture (37 %), l'industrie manufacturière (29 %) et le résidentiel-tertiaire (21 %), cf. *Figure 14*. Le transport routier contribue seulement pour 10 % aux émissions de PM_{10} à l'échelle nationale, rejetées surtout par les moteurs Diesel. De 1990 à 2010, les émissions totales de PM_{10} ont baissé de 37 %, pendant que celles provenant du transport diminuaient de 39 %.

⁷ L'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) est une agence de l'Union Européenne, créée en 1990. Elle a pour mission de fournir des informations fiables et indépendantes sur l'environnement, elle permet d'aider la communauté et les pays membres à prendre des décisions en connaissance de cause en vue d'améliorer l'environnement et de s'orienter vers la durabilité dans les politiques économiques.

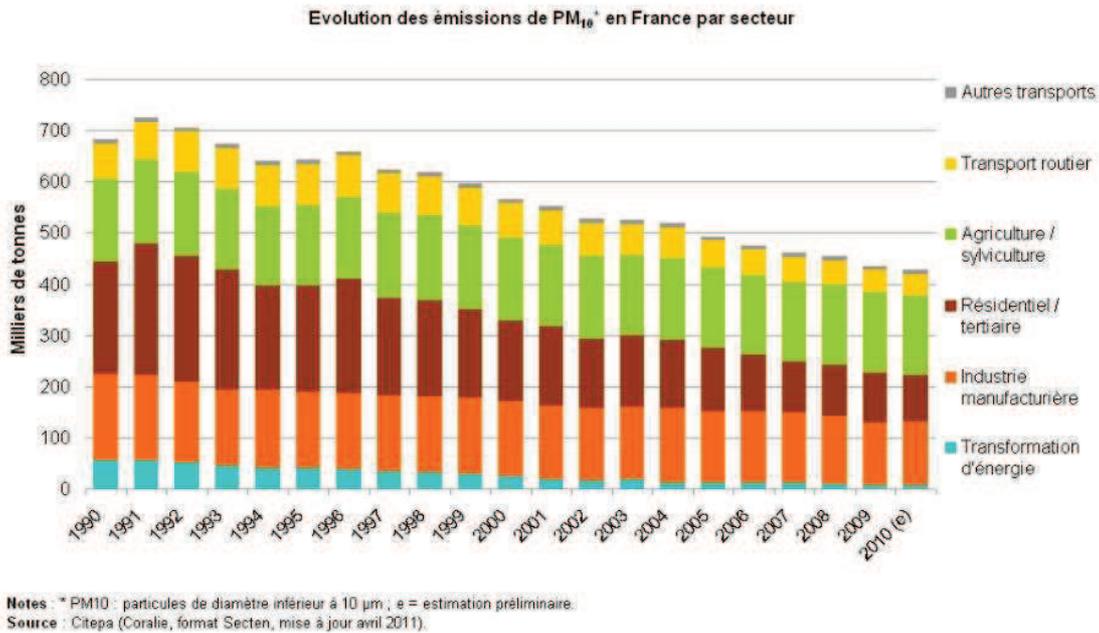


Figure 14 Émissions atmosphérique de PM₁₀ en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]

En 2010, en France, les émissions globales de PM_{2,5} représentent 263 000 tonnes, le secteur résidentiel/tertiaire contribue majoritairement aux émissions de PM_{2,5}, il représente 34 % des émissions totales, le transport routier représente lui, 11 %, cf. Figure 15.

Les émissions globales françaises de PM_{1,0} représentent 142 000 tonnes en 2010, cf. Figure 16. Elles proviennent majoritairement du secteur résidentiel/tertiaire (estimation à 61 % en 2010). Le transport routier ne contribuant qu'à hauteur de 16 % en 2010.

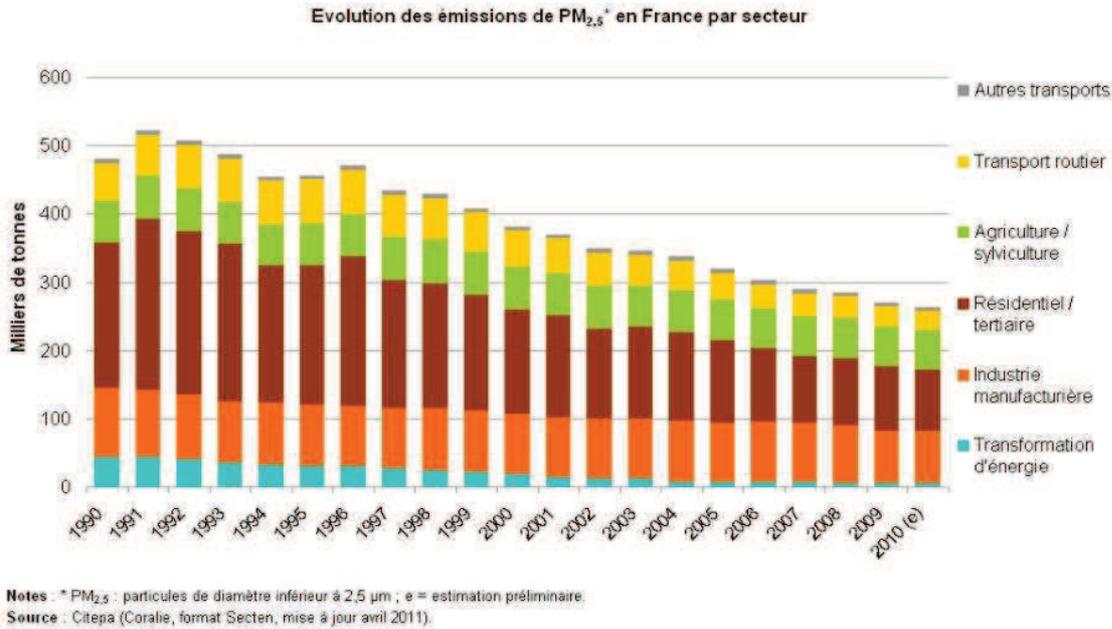


Figure 15 Émissions atmosphérique de PM_{2,5} en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]

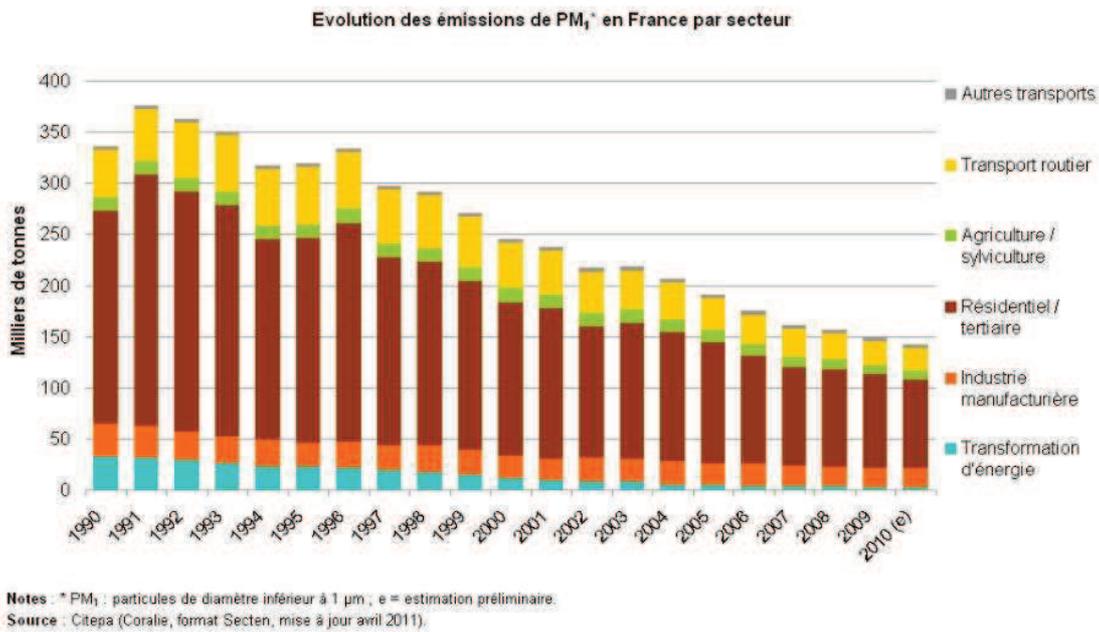


Figure 16 Émissions atmosphérique de PM_{1,0} en France en kilotonnes, de 1990 à 2010, par secteur économique [28]

Ainsi, on s'aperçoit que plus les particules sont fines et plus le trafic routier est impliqué en tant qu'émetteur: il est impliqué pour les émissions de PM₁₀ à 10% et pour les PM_{1,0} à 16%. Toutefois, il faut signaler que les mesures effectuées par les réseaux, dans des stations proches du trafic dépassent

régulièrement les normes de qualité de l'air, présentant les véhicules Diesel comme les principaux coupables.

Peu à peu, une attention croissante a été accordée aux effets sanitaires liés à la pollution atmosphérique due au transport routier en particulier. Les autorités vont chercher ainsi à contrôler les émissions des véhicules. Et dès 1959, les premières réglementations voient le jour en Californie. Elles limitaient les émissions des gaz de carter (gaz de blow by)⁸ ainsi que les émissions de CO et HC.

5. Émissions et réglementations du transport routier

Compte tenu de l'attention croissante accordée aux effets sanitaires liés aux polluants issus du transport routier, les autorités vont chercher à contrôler les émissions des véhicules. Dès 1959, les premières réglementations voient le jour en Californie.

En 1965, le "*Motor Vehicle Air Pollution Control Act*" complète le "Clean Air Act" de 1963 en définissant les premières normes d'émissions s'appliquant à partir des nouveaux modèles de 1968. Ces normes consistaient en des réductions d'émissions, de 72% pour les hydrocarbures, de 56% pour le monoxyde de carbone, et la réduction de 100% pour les hydrocarbures du carter. Les six polluants atmosphériques réglementés par la loi "*Motor Vehicle Air Pollution Control Act*" sont les particules, les hydrocarbures, le monoxyde de carbone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et le plomb. L'EPA a ainsi imposé des restrictions sur la composition des carburants et sur les moteurs des véhicules afin de diminuer les émissions de polluants.

En Europe, des normes Euro se succèdent et sont de plus en plus restrictives afin de réguler les émissions de 4 polluants: NOx, CO, HC et particules. Tous les 4 ou 5 ans, de nouvelles normes européennes (Euro 4, Euro 5...) révisent à la baisse les seuils d'émissions des principaux polluants réglementés.

Les normes fixent des valeurs limites pour les émissions de polluants en fonction des différentes catégories de véhicules (moteur diesel ou à allumage commandé, voiture particulière ou poids lourds, deux roues, véhicules non routier etc.). La première norme Euro date de 1993, depuis elle a été révisée à plusieurs reprises, devenant de plus en plus sévère (cf. *Figure 17* et *Figure 18*).

⁸ Le phénomène de "blow-by" apparaît lorsqu'une certaine quantité de gaz mise sous pression lors de la phase de compression dans le cylindre, s'échappe par des brèches, pour se retrouver dans le carter du moteur, contenant le lubrifiant, où ils se mélangent avec les vapeurs d'huile.

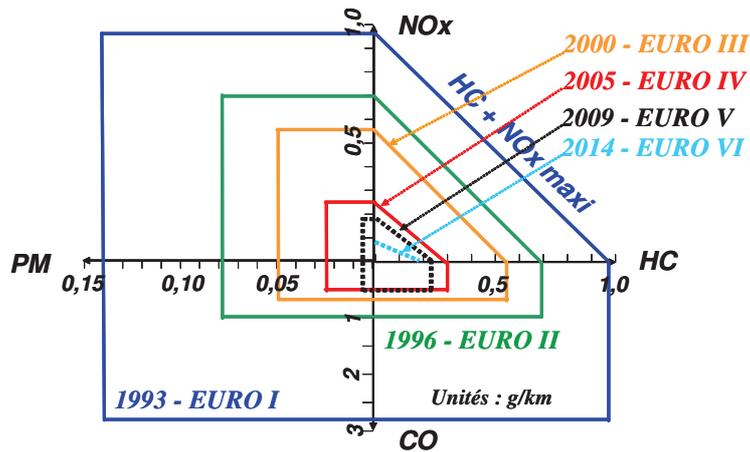


Figure 17 Limites des émissions EURO 1 à EURO 6 pour les Véhicules Particuliers Diesel en Europe (PM = matière particulaire, NOx = NO+NO₂, HC=Hydrocarbures, CO=monoxyde de carbone) en g/km [2]

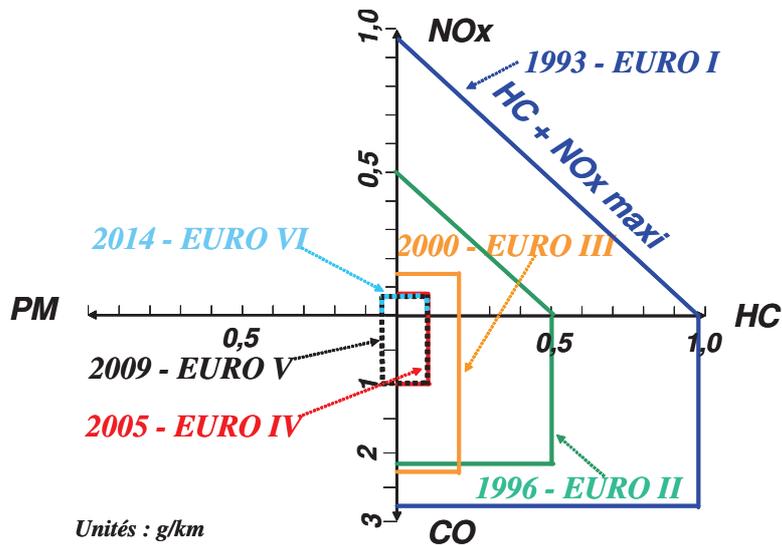


Figure 18 Limites des émissions EURO 1 à EURO 6 pour les Véhicules Particuliers à allumage commandé en Europe (PM = matière particulaire, NOx = NO+NO₂, HC=Hydrocarbures, CO=monoxyde de carbone) en g/km [2]

Ainsi, les émissions des véhicules ont considérablement diminué depuis la norme Euro 1. Cette baisse va se poursuivre avec la nouvelle réglementation Euro 6 véhicule (cf. le règlement pour les véhicules légers qui a été publiée le 28/07/08, (CE) N°692/2008) et Euro VI poids lourds, qui s'appliquera à partir de 2014.

	CO, g/km	NO _x , g/km	HC + NO _x , g/km	PM, g/km	Nb. Particules Nb/km
Euro 1 (1993)	2.72	-	0.97	0.14	
Euro 2 (1996)	1.00	-	0.70&0.90*	0.08 & 0.10*	
Euro 3 (2000)	0.64	0.50	0.56	0.05	
Euro 4 (2005)	0.50	0.25	0.30	0.025	
Euro 5 (2009)	0.50	0.18	0.23	0.005	
Euro 5 + (1 ^{er} Sept.2011**, 1 ^{er} Janv. 2013)	0.50	0.18	0.23	0.0045	6,0 10 ¹¹
Euro 6 (2014)	0.50	0.08	0.17	0.0045	6,0 10¹¹

*Véhicules équipés de moteur à injection directe, ** nouveaux modèles

Tableau 2 Normes d'émissions Européennes pour les véhicules à moteur Diesel [2]

	CO g/km	NO _x g/km	HC g/km	***HCNM g/km	PM, g/km
Euro 1 (1993)	2.72	0.97*		-	
Euro 2 (1996)	2.2	0.50*		-	
Euro 3 (2000)	2.3	0.15	0.20	-	
Euro 4 (2005)	1.0	0.08	0.10	-	
Euro 5 (2009)	1.0	0.06	0.10	0.068	0.005 **
Euro 6 (2014)	1.0	0.06	0.10	0.068	0.0045**

* HC+NO_x

**Uniquement pour les véhicules injection directe – une mesure en nombre est à l'étude pour Euro VI.

*** HCNM : Hydrocarbures Non Méthaniques

Tableau 3 Normes d'émissions Européennes pour les véhicules à allumage commandé ainsi que pour les véhicules au GPL et au GNV [2]

Les normes Euro VI sur les émissions des poids lourds ont été adoptées par le parlement européen le 16 décembre 2008. Les valeurs limites d'émissions pour les différents polluants et pour les différentes normes Euro I à Euro VI la plus récente, sur les cycles d'essais actuels ESC et ETC sont données dans le *Tableau 4*. Des limites en nombre de particules ont été fixées par la comitologie le 1^{er} avril 2010. La date de mise en application est le 31 décembre 2012 pour les nouvelles homologations et le 31 décembre 2013 pour les immatriculations. Les États membres ont la possibilité d'accorder des incitations pour les véhicules Euro VI jusqu'au 31 décembre 2013. La réglementation comprendra des détails sur l'utilisation de systèmes portables de mesure des émissions pour vérifier les émissions des véhicules en circulation. La Commission peut également définir une limite de NO₂ à un niveau conforme aux performances des technologies existantes.

		CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	**NMHC (g/kWh)	CH4 (g/kWh)	NOx (g/kWh)	Particules (g/kWh)	Fumées ?	Méthodes d'essai
EURO I (1992)		4.5	1.1	-	-	8	0.36	-	ECE-49
EURO II (1995)		4	1.1	-	-	7	0.15	-	ECE-49
EURO III (2000)	Moteur diesel	2.1	0.66	-	-	5	0.10	0.8	ESC + ELR
	Moteur diesel et gaz	5.45	-	0.78	1.6	5	0.16	-	ETC
	EEV*	1.5	0.25	-	-	2	0.02	0.15	ESC + ELR
	EEV*	3	-	0.4	0.65	2	0.02	-	ETC
EURO IV (2005)		1.5	0.46	-	-	3.5	0.02	0.5	ESC + ELR
		4	-	0.55	1.1	3.5	0.03	-	ETC
EURO V (2008)		1.5	0.46	-	-	2	0.02	0.5	ESC + ELR
		4	-	0.55	1.1	2	0.02	0.03	ETC
EURO VI (2012)		1.5	0.13	-	-	0.4	0.01	-	ESC
		4	0.16	-	-	0.4	0.01	-	ETC

*La norme EEV (Enhanced Environmentally friendly Vehicles) fixe le seuil d'émissions des gaz d'échappement la plus stricte. Le moteur EEV repose sur un processus de combustion bien contrôlée, il associe des technologies d'injection avancées, un catalyseur SCR et un filtre à particule

**NMHC : Non-Methane HydroCarbons

Tableau 4 Normes d'émissions européennes des polluants en fonction des différents cycles d'essai pour les poids lourds. Les émissions de CO₂ et les consommations (source ADEME)

Pour satisfaire les normes, les constructeurs automobiles doivent trouver des solutions technologiques innovantes afin de limiter les émissions à la source, c'est à dire au niveau de la chambre de combustion ou bien d'utiliser des procédés de post-traitement des gaz d'échappement.

6. Évolution des véhicules particuliers

Les nouvelles normes ainsi que les engagements des constructeurs vis à vis du CO₂ vont donc avoir une incidence forte sur l'évolution des technologies moteur ainsi que sur la formulation des carburants. L'amélioration de la qualité de l'air dans les villes, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la réduction de la consommation de carburant et la diversification de nos ressources énergétiques sont les paramètres clé gouvernant l'évolution des technologies moteur et des formulations de carburants.

6.1. Évolution des véhicules à allumage commandé

Pour les moteurs à allumage commandés, la catalyse 3 voies est utilisée. Elle permet de réduire les oxydes d'azote, d'oxyder les hydrocarbures imbrulés en CO₂ et H₂O et d'oxyder le CO en CO₂. Le point

faible des moteurs à allumage commandé est leur niveau de consommation de carburant et donc l'impact sur le CO₂. Dans le cadre de l'engagement de l'ACEA, la France a atteint l'objectif de 130 g/km de CO₂ en 2010, au lieu de 2015.

La réduction de la consommation de carburant et d'émissions de CO₂ a pu être possible grâce à de nouvelles technologies telles que l'utilisation de distributions de plus en plus variables pour optimiser le remplissage de la chambre de combustion à pleine charge et de minimiser les pertes et baisser les consommations; une combustion stratifiée en mélange pauvre, utilisant une chambre de combustion dans laquelle l'injection du carburant se fait de façon à ce que la richesse soit favorable à l'allumage au voisinage de la bougie (gains de consommation d'environ 15%); ou le downsizing, utilisant un moteur de plus petite cylindrée travaillant à plus forte charge ce qui améliore le rendement (gains de CO₂ d'environ 20%).

Toutes ces technologies peuvent être aussi utilisées dans des véhicules hybrides, technologie à fort potentiel en terme de réduction des émissions de CO₂ mais entraînant un surcoût non négligeable à l'achat.

Il se vend chaque année environ 1,6 millions de véhicules Diesel en France contre environ 600 000 véhicules à allumage commandé, la vente de véhicules Diesel représente donc plus de 70% des ventes.

6.2. Évolution des véhicules à moteur Diesel

Si les véhicules Diesel sont moins gourmands que les véhicules à allumage commandé, leurs points faibles sont les émissions de NOx et les émissions de particules. Ces véhicules sont maintenant équipés de filtres à particules pour éliminer les particules émises (cf. Euro 5+). Toutefois, il faut noter que la régénération plus ou moins fréquente des systèmes de filtration est pénalisante en termes de consommation de carburant. Les normes Euro 6 quant à elles mettent l'accent sur la réduction des NOx.

6.2.1. Contrôle à la source

Les solutions pour répondre à la problématique NOx/Particules/Consommation

Le compromis NOx/Particules est une des questions les plus fondamentales de la dépollution des moteurs Diesel. Selon le mode de fonctionnement du véhicule, on se place dans des conditions qui favorisent la formation soit de particules soit de NOx.

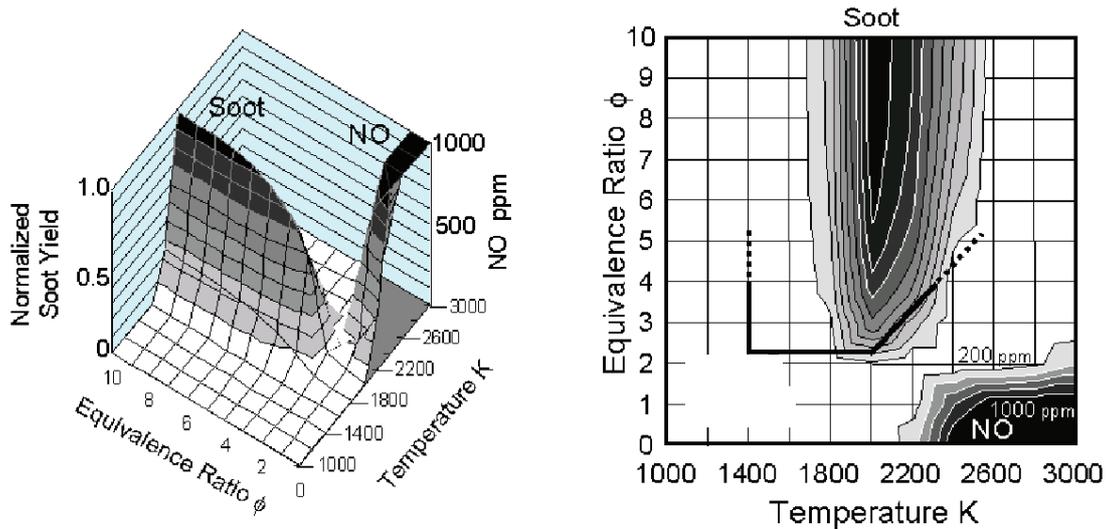


Figure 19 Carte Ratio-Température calculée pour l'analyse de la combustion Diesel [29].

La Figure 19 présente la formation de NO et de suie en fonction de la richesse (equivalence ratio) et de la température. En pratique, la composition du mélange réactionnel se caractérise soit par un excès, soit par un défaut de carburant par rapport à l'oxygène. Cette composition du milieu réactionnel s'exprime par la richesse (ϕ). La richesse d'un mélange est le rapport entre les masses de carburant et d'air effectivement utilisées et les masses de carburant et d'air correspondant à la stœchiométrie. La richesse est définie par la relation:

$$\phi = \frac{m_{ce}/m_{ae}}{m_{cs}/m_{as}} \quad (\text{Eq. I- 1})$$

Avec:

- m_{ce} : masse de carburant effectivement utilisée
- m_{ae} : masse d'air effectivement utilisée
- m_{cs} : masse de carburant à la stœchiométrie
- m_{as} : masse d'air à la stœchiométrie

La richesse se rapporte donc au carburant, et le mélange est dit "riche ou "pauvre" selon que le carburant se trouve en excès ou en défaut, par rapport à la stœchiométrie.

La formation de NOx à l'intérieur de la chambre de combustion se produit lorsque le mélange air-carburant est pauvre, c'est à dire en excès d'air et pour des températures élevées (supérieures à 2000 K).

Les conditions rencontrées dans la chambre de combustion conduisent essentiellement à la production de NO via l'oxydation à haute température de l'azote présent dans l'air comburant. Le NO ainsi formé décrit par le mécanisme de Zeldovitch, s'appelle le NO thermique. Un autre mécanisme ayant lieu au sein de la flamme de combustion, conduit à la formation de NO appelé "prompt".

Les particules, elles, se forment principalement dans des mélanges riches en carburant, c'est à dire en défaut d'oxygène, sous de pressions fortes et à des températures intermédiaires. Leur formation est liée principalement à la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En effet, une augmentation des atomes de carbone dans le carburant (C_xH_y) a une influence sur l'augmentation de la formation des suies.

Le compromis NOx/particules est ainsi expliqué, selon les stratégies choisies: en mélange riche ou en mélange pauvre, on obtient soit d'avantage de particules, soit d'avantage de NOx, respectivement.

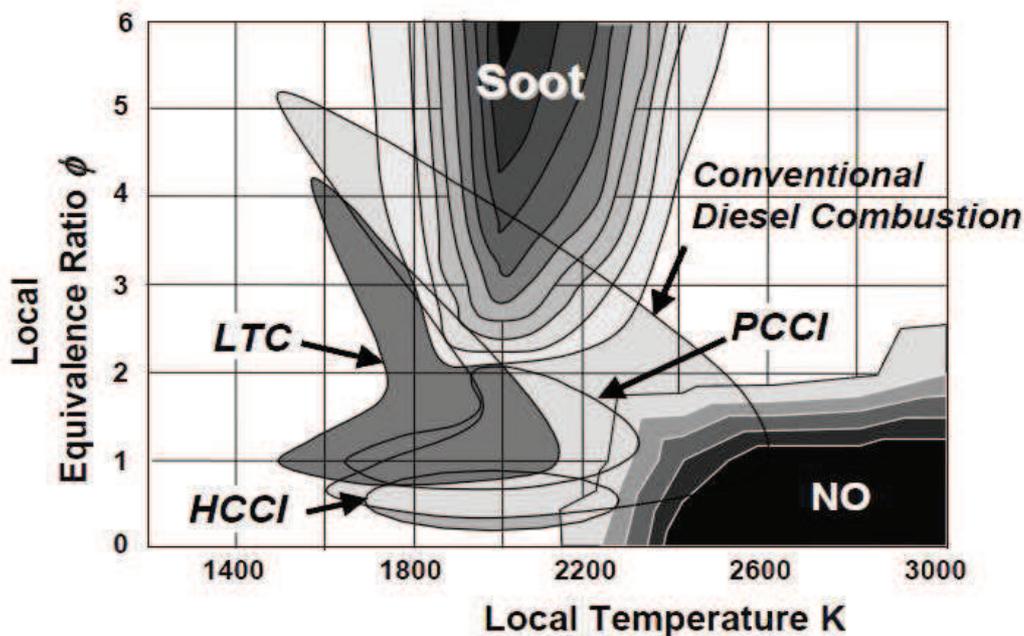


Figure 20 Diagramme de Kitamura [30]

La réduction à 5 mg/km des émissions de particules dans le cadre de la norme Euro 5 et 4,5 mg/km pour Euro 6 conduit à une généralisation du filtre à particules. Le DPF est un dispositif conçu pour éliminer les particules et la suie en les piégeant, puis en les brûlant. Le contrôle moteur est programmé de façon à élever la température d'échappement, lorsque le filtre est plein, afin de le régénérer. Cela peut exiger du conducteur des parcours à fortes vitesses afin de provoquer cette régénération et éviter le colmatage du filtre. Cette procédure de régénération peut être plus ou moins consommatrice de carburant selon la technologie du filtre.

De même, différentes stratégies existent pour réduire la formation des oxydes d'azote, en rendant les conditions chimiques et thermodynamiques du mélange de gaz moins favorables, c'est à dire par des techniques moteur (injection, aérodynamique des gaz ou EGR), pour permettre une meilleure combustion et une limitation de la température.

Le système EGR (Exhaust Gas Recirculation) est utilisé pour permettre la recirculation des gaz d'échappement. Il s'agit d'une technique de réduction des oxydes d'azote (NO_x), utilisée dans les moteurs à essence et Diesel. L'EGR fonctionne en ré-introduisant une partie du gaz d'échappement dans le collecteur d'admission. Comme les NO_x sont formés principalement lorsqu'un mélange d'azote et d'oxygène est soumis à des températures élevées, la recirculation des gaz permet de réduire la température et donc d'agir comme un inhibiteur de la combustion, limitant leur formation. La plupart des moteurs modernes exigent maintenant la recirculation des gaz d'échappement pour répondre aux normes d'émissions.

Le système HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition), est un type de moteur dans lequel le mélange air-carburant est réalisé dans des conditions les plus homogènes possibles et comprimé par le piston pour atteindre une température et une densité suffisante pour que le mélange s'enflamme entièrement et spontanément. La combustion dans le moteur HCCI débute à plusieurs endroits à la fois, ce qui entraîne en une combustion de tout le mélange air-carburant presque simultanée. Comme les moteurs HCCI fonctionnent en mélange pauvre, le pic de température de combustion est plus faible que dans les moteurs classiques. Cela a pour avantage de diminuer la formation de NO_x mais conduit à des émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures non-brûlés plus élevées.

Le système PCCI (Premixed Controlled Compression Ignition) est une stratégie d'injection qui fait appel à des injections directes précoces en phase de compression et à une injection directe proche de la fin de l'étape de compression dans la chambre de combustion pour permettre un meilleur contrôle de la combustion. La combustion est moins hétérogène que dans un moteur Diesel conventionnel, car une partie du carburant est injectée de façon précoce. Ce système conduit à une diminution des émissions polluantes mais cependant cette diminution est moindre que celle du système HCCI.

Le système LTC (Low Temperature Combustion) fait appel à de forts taux de recirculation des gaz brûlés, dans le but de contrôler la combustion et d'augmenter le temps de mélange. De plus, les injections sont avancées ou retardées par rapport au mode de fonctionnement Diesel conventionnel. Les plages de fonctionnement de ce système conduisent à températures plus faibles. Cependant les émissions restent supérieures à celles observées dans le système HCCI. Ces systèmes possèdent donc des limites qui ne permettent pas de réduire suffisamment et simultanément les émissions de NO_x et de particules tout en maintenant de faibles consommations de carburant.

6.2.2 Le post-traitement des gaz

Pour passer les normes Euro 6, le post-traitement des NO_x semble incontournable. Deux voies technologiques sont présentes sur le marché.

La SCR (Selective Catalytic Reduction) qui permet la réduction des NO_x grâce à un catalyseur et un agent réducteur, tout en optimisant la combustion (gestion du mélange air-carburant et faible consommation de carburant), conduisant vers de faibles émissions de particules. La SCR permet de réduire les NO_x en les transformant en azote moléculaire (N₂) et en eau, sur un catalyseur en présence d'une solution réductrice qui est en général de l'urée générateur d'ammoniac (agent réducteur).

Le piège à NO_x qui permet d'adsorber et de stocker les NO_x sur un catalyseur, puis de les réduire sur un catalyseur 3 voies. Cependant l'utilisation du piège à NO_x engendre de fréquents passages à richesse 1 afin de déstocker et de réduire les NO_x. La fréquence de ces passages est de un toutes les minutes et leur durée est de quelques secondes, d'où une surconsommation de carburant.

La SCR, trouve donc toute sa place de part son efficacité à permettre une diminution de la consommation de carburant (cf. Chapitre II). La réduction des émissions de NO_x à 0,08 g/km planifiée pour Euro 6, devrait pouvoir être satisfaite par une optimisation des moteurs et l'ajout d'un système de post traitement SCR.

Dans ce travail de thèse, on s'intéressera plus particulièrement à la technique SCR. On comprend aisément que cette technologie, pour répondre aux préoccupations environnementale et sociétale, aura besoin d'être parfaitement calibrée afin de limiter les émissions de polluants à l'échappement. Différentes techniques de mesures ont été développées pour s'assurer du bon fonctionnement de la SCR.

7. Conclusion

Bien que l'évolution des émissions semble favorable au niveau européen pour le CO₂, les niveaux d'émission de toutes les formes de transport sont néanmoins beaucoup plus élevés que ceux de la première moitié du 20^e siècle. En effet, avec la forte croissance des marchés émergents, les émissions de polluants ne tendent pas vers une diminution car le trafic routier global reste en constante augmentation. Par conséquent, les émissions des transports terrestres continuent d'être un fardeau majeur pour l'environnement. Quelles que soient les perspectives en matière technologique, il est donc aussi nécessaire d'agir sur les trafics urbains et interurbains pour réguler leur croissance et leurs émissions.

Les nouvelles normes ainsi que les engagements des constructeurs vis à vis du CO₂ vont donc avoir une incidence forte sur l'évolution des technologies moteur ainsi que sur la formulation des carburants.

L'amélioration de la qualité de l'air dans les villes, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la réduction de la consommation de carburant et la diversification de nos ressources énergétiques sont les paramètres clés gouvernant l'évolution des technologies moteur et des formulations de carburants.

Pour satisfaire les normes européennes régulant les émissions de polluants, les constructeurs automobiles doivent trouver des solutions technologiques innovantes. Deux voies se distinguent pour réduire les NO_x et les particules des véhicules à moteur Diesel: techniques d'optimisation de la combustion, et le post-traitement à l'échappement. La voie de réduction des NO_x par la SCR est la voie privilégiée chez les constructeurs automobiles européens. Elle permet la réduction des NO_x grâce à un catalyseur et un agent réducteur, l'urée, tout en optimisant la combustion, conduisant vers de faibles émissions de particules. Cette voie permet donc de réduire les NO_x, grâce à une solution d'urée, qui, à l'échappement, se transforme en ammoniac mais nécessite une calibration pour limiter les sous-produits issus de la dégradation de l'urée. Le principal objectif de ce travail a été de comprendre et de maîtriser les phénomènes se produisant dans les lignes de prélèvement des gaz et perturbant la mesure. Le chapitre II présente le principe de la catalyse SCR, les réactions mises en jeu dans ce processus et également les conditions qui peuvent venir perturber ce système.

CHAPITRE II. La catalyse SCR



Figure 21 Transfert de la technologie SCR [31-33]

1. Introduction

Afin, de limiter les émissions d'oxydes d'azote (NO_x), la SCR (*Selective Catalytic Reduction*) est une voie de dépollution à l'échappement très prometteuse. Cette technologie permet de réduire les NO_x à l'intérieur de la ligne d'échappement d'un moteur Diesel, et permet ainsi de surmonter les prochaines réglementations des émissions de NO_x des véhicules (Euro 6).

La SCR est une technologie fiable car elle est utilisée depuis de nombreuses années dans le traitement des émissions polluantes des installations industrielles. Après avoir subi un transfert de technologie des installations fixes vers les poids lourds, la SCR a permis de respecter les niveaux des normes européennes d'émissions poids lourds Euro V.

Cette technologie est en voie d'adaptation sur les véhicules légers, et est un des moyens privilégiés par certains constructeurs afin de passer les normes Euro 6 qui s'appliqueront dès le 1^{er} septembre 2014 (réception) et le 1^{er} septembre 2015 (immatriculation et vente des nouveaux véhicules). Par rapport aux valeurs de l'Euro 5, la limite d'émissions des oxydes d'azote passe de 0,18 à 0,08 g/km. C'est pour cette raison que les industriels exploitent ce système malgré la contrainte de devoir gérer un nouveau fluide à l'intérieur du véhicule, l'Adblue® (nom commercial de la solution d'urée), avec ce qu'il implique de contraintes d'encombrement, de poids et de coût. Les travaux visent donc à optimiser le système dans toutes les conditions de vie, à assurer sa durabilité, à vérifier son adéquation avec les attentes réglementaires et à en résoudre les contraintes d'industrialisation d'ici 2014. A terme, si la technologie SCR est bien maîtrisée, il sera possible d'orienter la combustion dans les moteurs vers le maximum de rendement (par augmentation des températures de combustion) donc vers une baisse de la consommation en carburant, la SCR assurant le post-traitement des NO_x .

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique effectuée sur la catalyse SCR et notamment sur les réactions chimiques et les conditions physico-chimiques qui se produisent à l'intérieur de ce système. Notre étude est fondée à la fois sur des articles scientifiques traitant du sujet et sur des expérimentations effectuées sur un banc moteur équipé d'un catalyseur SCR, réalisées par l'équipe moteur de IFPEN Solaize.

2. Principe de la Réduction Catalytique Sélective (SCR)

Le principe de la SCR consiste à injecter une solution réductrice à base d'urée dans la ligne d'échappement du moteur Diesel en amont d'un catalyseur SCR afin de réduire les NO_x présents dans les gaz d'échappement. L'urée contenue dans la solution se transforme en ammoniac (réducteur), qui se combine au contact du catalyseur avec les NO_x pour donner de l'azote et de l'eau dans des conditions idéales.

L'application SCR à urée a été sélectionnée par de nombreux industriels du secteur automobile comme la meilleure technologie pour l'application de la norme Euro V (2008) et la norme JP 2005 NO_x – toutes deux équivalentes à 2 g/kWh - concernant les poids lourds et les bus [34-36]. Les voitures particulières devraient elles aussi adopter cette technologie en vue des futures normes Euro 6 (2014) [37]. La première application pour les poids lourds a été commercialisée en 2004 par Nissan Diesel au Japon [36] et par Daimler Chrysler en Europe. Le système SCR a également été développé aux USA dans le contexte de la limitation des NO_x en 2010 de 0,2 g/bhp-hr (break horse power – hour) pour les poids lourds. Cette technologie équipe également des véhicules légers car les normes américaines (programme Tier 2) sont beaucoup plus restrictives qu'en Europe et font partie d'une série d'initiatives visant à réduire les émissions des véhicules légers. Le groupe BMW propose plusieurs véhicules pour le marché américain équipés de la technologie SCR à l'urée depuis l'année 2008, sur le modèle 330D et X5 35D de la gamme Blue Performance. Le groupe Volkswagen propose en 2009, un modèle équipé d'un catalyseur SCR, une Audi 3.0 TDI dans sa gamme verte Blue Motion, qui respecte ainsi les normes Euro 6. Le groupe Mazda propose également depuis 2009 la technologie SCR sur son modèle CX-7. Le groupe PSA équipera en 2014 tous ses modèles de véhicules Diesel particuliers à partir de 1,6L de cylindrée.



Figure 22 Module de dosage de la solution d'urée Denoxtronic de Bosch (Source: Bosch)

La stratégie SCR sera appliquée à certains véhicules, mais tout dépend du type du véhicule (taille du moteur) concerné et de la réglementation qui s'appliquera à ce type de véhicule. En effet, certains véhicules pourront passer les futures normes Euro 6 avec un système EGR, sans passer par le post-traitement des NOx. Pour les constructeurs se pose, en effet, la question de la nécessité d'investir dans un système de dépollution qui sera coûteux en développement même s'il permet une baisse de la consommation en carburant non négligeable.

En effet, la calibration du moteur peut être "repensée" afin de diminuer la consommation de carburant tout en produisant d'avantage de NOx sachant qu'ils pourraient être éliminés par le système de post-traitement SCR. Si on diminue la consommation de carburant, le mélange air-carburant qui sera plus riche en air (mélange pauvre) et donc fortement oxydant produira d'avantage d'oxydes d'azote.

La présence de la technologie SCR permet d'orienter les émissions vers une augmentation des NOx, d'où l'importance des systèmes de diagnostics embarqués sur véhicule OBD (On Board Diagnostic) afin de s'assurer que l'utilisateur remplisse bien le réservoir d'Adblue et que la SCR est bien fonctionnelle. Aux États-Unis, le système OBD prévoit l'arrêt du véhicule en cas d'anomalie de fonctionnement. Il peut également être prévu un réservoir d'Adblue dont le remplissage s'effectuera uniquement par du personnel agréé afin d'éviter les dérives dues à une sous-utilisation de l'urée. De même un capteur de qualité d'urée peut être mis en place pour s'assurer que l'urée n'est pas remplacée par de l'eau (par exemple chez Nissan).

De plus, l'Adblue a un coût de 0,50 €/L et sa consommation peut représenter 1L pour 1000 km parcourus. La présence de l'additif implique un réservoir de 22 à 25L. Ainsi, pour un automobiliste moyen, un plein est effectué tous les 25000 km, soit un plein une fois par an. La place d'un tel réservoir est donc également sujet de questionnement et notamment sur les véhicules particuliers (où l'espace est plus restreint que sur les poids lourds). Il faudra également gérer l'acceptation par le consommateur de l'ajout d'un fluide supplémentaire, en attendant qu'un SCR sans solution d'urée fasse ses preuves. Le coût actuel représenté par le système SCR se situe entre 300 et 600 euros par véhicule, il pourra sans doute être atténué par l'effet de masse. En dépit de ces désavantages, cette technologie est certainement très prometteuse pour la dépollution et le passage des prochaines réglementations en termes d'émissions.

L'implantation d'un dispositif tel que la SCR sur un véhicule, nécessite un catalyseur avec injecteur, un module de dosage, un réservoir, un circuit d'acheminement du fluide et un contrôle en boucle réalisé par deux capteurs NOx ainsi qu'une surveillance par des capteurs de pression et de température. De plus, un système de pilotage de la pompe de dosage et du réservoir est nécessaire car le point de solidification du mélange eau et urée est de -11°C. Par ailleurs les constructeurs doivent garantir la

durabilité des dispositifs de contrôle pour une distance de 160 000 km et la conformité en service doit pouvoir faire l'objet de vérifications pendant 5 ans ou 100 000 km.

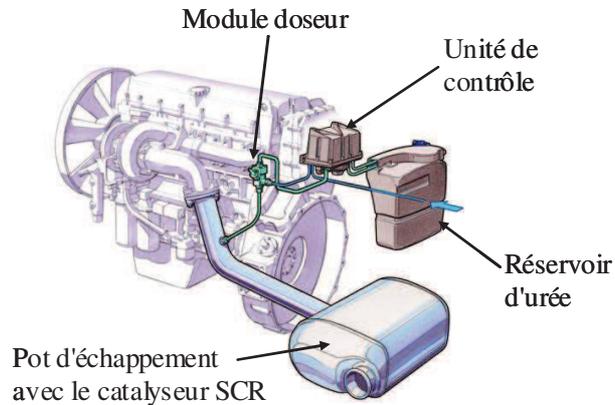


Figure 23 Principaux composants du système SCR

Cette technologie nécessite également des stratégies de contrôle et de répression pour s'assurer d'une utilisation systématique d'urée par l'utilisateur, à l'aide d'un dispositif de contrôle des émissions. Par ailleurs, cette solution permet de positionner le compromis NO_x/particules vers de faibles émissions de particules, les émissions de NO_x étant traitées par l'urée. En dix ans, le développement de la SCR a permis d'adapter cette technologie sur véhicule, et ce malgré la contrainte d'introduire une technologie complexe qui nécessite un contrôle précis d'un nouveau fluide, l'Adblue®, tout particulièrement lorsque le moteur est en régime transitoire. La recherche actuelle porte sur la diminution de la taille et l'amélioration des performances à basse température des catalyseurs.

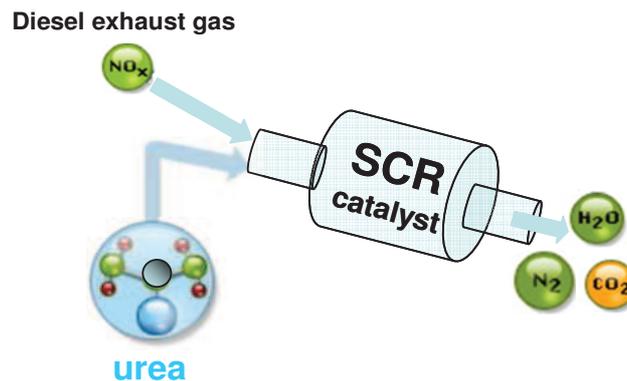


Figure 24 Schéma du fonctionnement de la Réduction Catalytique Sélective (SCR)

3. Catalyse

Dans le cas de la SCR, la catalyse est hétérogène, c'est à dire que le catalyseur et les réactifs sont présents sous deux phases différentes. Le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux.

3.1. Réducteur

Le réducteur utilisé est une solution aqueuse à 32,5% d'urée en masse, le nom commercial est Adblue®. L'urée est transformée en ammoniac par hydrolyse, ce dernier réduit les NOx en N₂ sur le catalyseur SCR.



Figure 25 Schéma du fonctionnement de la Réduction Catalytique Sélective (SCR), comportant les différents systèmes de dépollution.

A première vue, il pourrait sembler plus intéressant d'utiliser directement de l'ammoniac sans passer par la phase urée. L'ammoniac existe sous deux formes:

- l'ammoniac pur anhydre (gazeux) NH₃
- l'ammoniaque aqueux ou hydroxyde d'ammonium (NH₄⁺_{aq} + OH⁻_{aq})

L'ammoniac est un gaz anhydre, toxique, inflammable et explosif, il requière un stockage en fût épais et pressurisé à cause de sa haute pression de vapeur (à 20°C, 8,88 bars), cf. Figure 26.

Compte tenu de ses propriétés chimiques, toxicologiques et de ses conditions de stockage et de manipulation, l'ammoniac n'est pas utilisé en tant que tel. L'agent réducteur utilisé est donc une solution aqueuse contenant de l'urée.

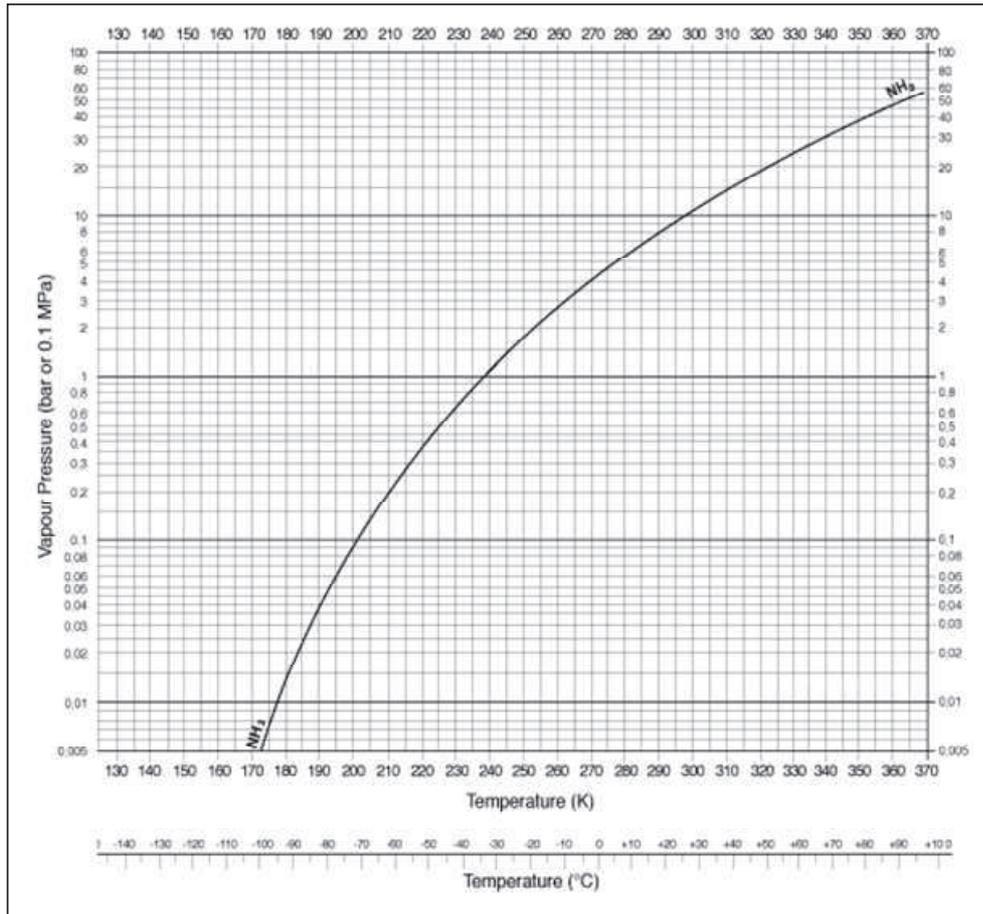


Figure 26 Courbe de pression de vapeur de l'ammoniac. La pression est en bar ou 0,1 MPa et la température en K ou °C. [Source Air liquide]

La solution d'Adblue® injectée dans la ligne d'échappement, libère de l'ammoniac par réaction d'hydrolyse à une température supérieure à 200 °C. L'ammoniac peut ensuite réduire les NOx en N₂ sur le catalyseur principal SCR. Un second catalyseur dit de "clean-up" placé en aval du système permet de traiter les éventuels rejets d'ammoniac excédentaire, notamment pendant les phases transitoires, lorsque le moteur passe d'un régime à un autre, provoquant ainsi un changement dans les quantités émises de polluants et un réajustement du réglage d'injection d'urée.

Cette solution a pour pression de vapeur d'environ 1 bar à 21°C, et peut donc être transportée sans risques. Cette pression qui dépend de la concentration est vraie pour une solution d'environ 32% en masse d'ammoniac.

3.2. Catalyseurs

Les premiers catalyseurs utilisés dans la technologie SCR avec urée étaient des catalyseurs à base de platine (Pt). L'inconvénient de ce catalyseur est que la réduction des NOx n'est plus efficace à haute température (>250°C). Deux groupes de catalyseurs ont été développés par la suite, les catalyseurs à oxyde de vanadium et les catalyseurs zéolites, ces catalyseurs par contre fonctionnent sur une échelle de température plus grande que les catalyseurs en platine (cf. *Figure 27*). Les catalyseurs à l'oxyde de vanadium/alumine (V_2O_5/Al_2O_3) ont été utilisés dans un premier temps, cependant le soufre contenu dans les gaz d'échappement désactive le catalyseur. En effet, l'alumine réagit avec le trioxyde de soufre SO_3 pour former le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$. Pour résoudre le problème, l'oxyde de titane (TiO_2), couplé au vanadium (V_2O_5), est devenu un matériau de choix. Ces catalyseurs fonctionnent à des températures relativement élevées et sur une plus large fenêtre de température que les catalyseurs en platine. D'autres oxydes de métaux peuvent être ajoutés au catalyseur en oxyde de vanadium, tel que le trioxyde de tungstène (WO_3) et le trioxyde de molybdène (MoO_3), lesquels sont ajoutés pour diminuer la formation de trioxyde de soufre et pour améliorer la durée de vie du catalyseur.

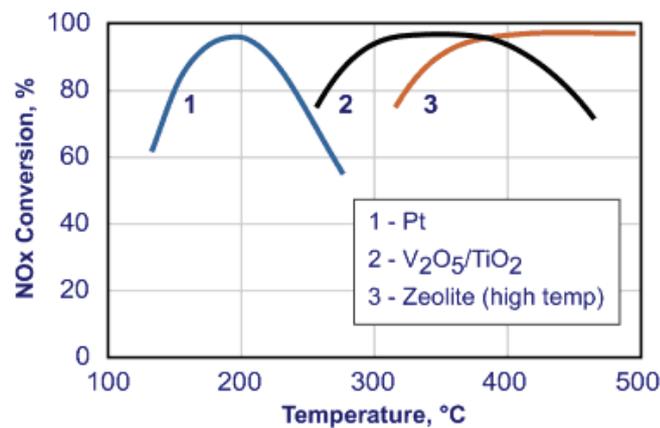


Figure 27 Fenêtre de température de fonctionnement pour différents catalyseurs SCR [38]

La limite de température de fonctionnement du catalyseur en vanadium est d'environ 450°C, pour certaines applications de la SCR, cette limite de température est encore insuffisante. C'est pourquoi, les catalyseurs zéolites⁹, fonctionnant à des températures plus élevées ont été développés et commercialisés dans les années 1990. Cependant, les catalyseurs sont encore une voie de recherche en plein développement surtout ceux concernant des applications automobiles, où des températures élevées de fonctionnement sont nécessaires.

⁹ Un zéolite est un minéral microporeux associé au groupe des silicates (sel dérivant de la silice SiO_2)

Actuellement, les catalyseurs zéolites au cuivre ou au fer sont à l'étude car ils sont plus performants que les catalyseurs au vanadium. Ils permettent une conversion des NOx élevée pour une large gamme de températures de 150 à 550°C.

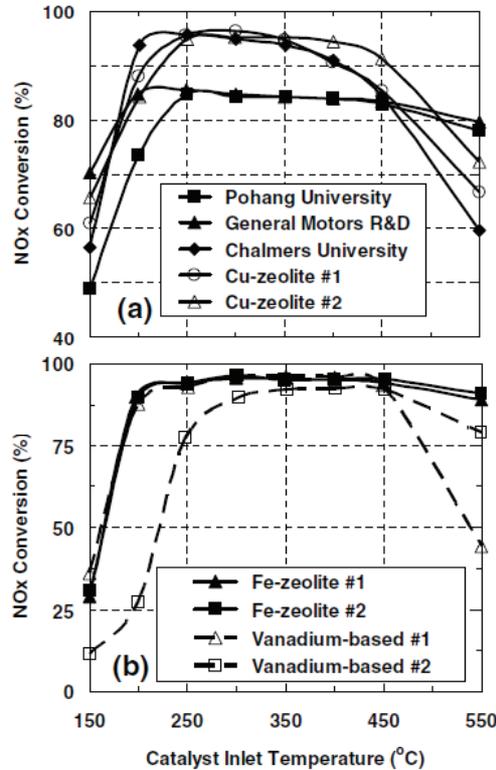


Figure 28 Conversion des NOx sur différents catalyseurs [39]

Le Tableau 5 représente les fenêtres de température de fonctionnement pour chaque catégorie de catalyseurs.

Catalyseur	Fenêtre de température (°C)
Platine (Pt)	175-250
Oxyde de vanadium (V_2O_5)	300-450
Zéolite (haute température)	350-600
Zéolite (basse température)	150-450

Tableau 5 Fenêtre de température de fonctionnement pour différents catalyseurs SCR [38]

Selon, l'étude de Nova et al. [40] il a été démontré que l'ammoniac commence par s'adsorber sur le catalyseur SCR, en étant tout d'abord stocké sur les sites de surface Ti (Titane) et W (tungstène) du catalyseur $TiO_2-WO_3-V_2O_5$. Par la suite, l'ammoniac serait transféré sur les sites actifs V (vanadium). L'ammoniac réagit ensuite avec le monoxyde d'azote (NO) en phase gazeuse ou en phase faiblement

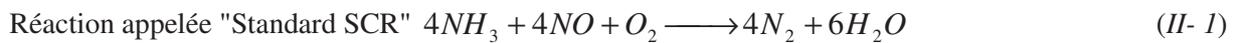
adsorbée selon le mécanisme d'Eley-Rideal. Dans ce type de mécanisme, la réaction s'effectue entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur (NH_3) et une espèce non ou faiblement adsorbée (NO).

4. Réactions de réduction sélective des NO_x

4.1. Réactions principales

L'ammoniac contenu dans l'urée s'adsorbe sur les sites de surface du catalyseur SCR puis est transféré vers les sites actifs où se déroulent les réactions suivantes :

Étapes de base du processus SCR:



En conditions standards (298K, 1bar), il y a deux réactions prédominantes de la SCR, les réactions II- 1 et II- 2. La réaction II- 1 convertit seulement le monoxyde d'azote NO , donc est sans effet sur le dioxyde d'azote NO_2 . La consommation d'ammoniac NH_3 correspond à une mole par mole de NO [41].

La réaction II- 2 est cinétiquement favorisée et est environ 10 fois plus rapide que la II- 1 à des températures inférieures à 250°C . Elle convertit autant de NO que de NO_2 . Pour cette réaction, la consommation d'ammoniac NH_3 correspond à nouveau à une mole par mole de NO_x . Le ratio NO_2/NO_x dans les gaz d'échappement est de l'ordre de 0 à 30%. Ainsi, les molécules de NO_2 sont décomposées principalement par la réaction II- 2, de même qu'une quantité équimolaire de NO , les molécules restantes de NO sont transformées par la réaction II- 1. Parfois, il arrive que les concentrations de NO_2 dans les flux de gaz d'échappement, incluant les gaz d'échappement de moteur Diesel, soient faibles [38]. Dans ce cas, certains systèmes SCR sur moteur Diesel ont été adaptés pour que les niveaux de NO_2 soient intentionnellement augmentés pour améliorer la conversion des NO_x aux basses températures.

La réaction II- 3 étant beaucoup plus lente que les réactions II- 1 et II- 2, elle est donc cinétiquement négligeable. La réaction II- 3 commence à être la seule possible lorsque toute la quantité de NO est consommée et qu'il reste une faible quantité de NO_2 . Ceci arrive lorsqu'un catalyseur de pré-oxydation est placé en amont du catalyseur SCR. Il a été démontré que les réactions II- 1, II- 2 et II- 3 sont inhibées par l'eau [42]. Cependant, l'humidité est toujours présente dans les gaz d'échappement. Pour obtenir des résultats valides, la vapeur d'eau devra donc toujours être présente lors des tests expérimentaux ou la modélisation.

4.2. Réactions secondaires

Si toutes les étapes du processus SCR étaient réalisées de façon idéale, les émissions de NOx seraient intégralement converties en N₂, composé neutre majoritaire de l'air et en eau. En réalité, des réactions parasites viennent perturber ce système complexe et entraînent la formation de composés nitrés dans les gaz d'échappement.

En effet, beaucoup de réactions secondaires parasites peuvent entraîner non seulement la consommation de l'ammoniac requis pour la SCR, mais également forment d'autres espèces oxydées comme l'oxyde nitreux (N₂O) un des principaux gaz contribuant à l'effet de serre, ainsi que des solides tel que le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). Ces derniers peuvent colmater les catalyseurs et réduire leur efficacité ou perturber les mesures des polluants à l'échappement du moteur en bouchant les filtres des lignes de prélèvement.

Réactions non favorables:



Les réactions II- 4 et II- 5 sont les principales réactions secondaires. La réaction II- 4 a lieu en dessous de 200°C, et forme du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃). Le nitrate d'ammonium est un solide cristallin,

qui tend à s'agglomérer en grumeaux. Il se décompose à la chaleur en oxyde nitreux N_2O gazeux et en eau (cf. réaction II- 6). La décomposition thermique du nitrate d'ammonium se produit à une température supérieure à $170^\circ C$ (cf. réaction II- 6). Il est de plus fortement oxydant. Le nitrate d'ammonium peut provoquer l'inhibition du catalyseur SCR en se stockant dans ses pores.

L'ammoniac, au dessus de $651^\circ C$ (température d'inflammation), peut s'enflammer et être oxydé par la réaction II- 5 [41]. La réaction II- 7 est une réaction globale qui a lieu à basse température pour un rapport $NO_2/NO_x > 50\%$ [43].

Pour des températures supérieures à $400^\circ C$, les catalyseurs au vanadium à base de $TiO_2-WO_3-V_2O_5$ tendent à former de l'oxyde nitreux N_2O , une des réactions possibles est la réaction II- 8 [44]. Cependant l'étude de Madia et al. démontre que la formation d'oxyde nitreux se produirait plutôt aux alentours de $480^\circ C$ [43]. D'autres réactions génératrices de N_2O telles que les réactions II- 13 et II- 14 peuvent apparaître [43].

Pour des températures plus élevées, les propriétés oxydantes du catalyseur sont accentuées par la chaleur, et entraînent l'oxydation directe de l'ammoniac en NO, limitant ainsi la conversion maximale des NO_x (cf. réaction II- 9) [44].

A haute température ($>350^\circ C$), et à un faible débit à travers le réacteur, on a un équilibre thermodynamique décrit par la réaction II- 15. Ceci aura tendance à former une fraction croissante de NO permettant également la formation de N_2O selon la réaction II- 16.

L'identification et la quantification de tous les composés azotés (NH_3 , HCN, HNCO, NH_4NO_3 , N_2O , NO_x , etc....) pouvant se former au cours de la dépollution des NO_x par SCR permettrait de remonter à ces réactions "parasites". Le suivi de leur évolution est donc fondamental pour une bonne maîtrise de cette technologie et sa calibration.

5. La thermolyse de l'urée

5.1. Réactions principales

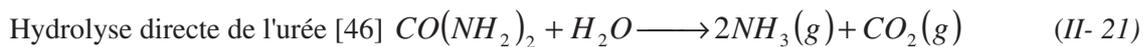
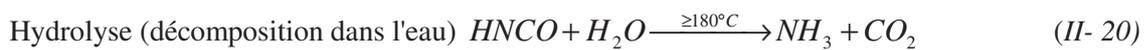
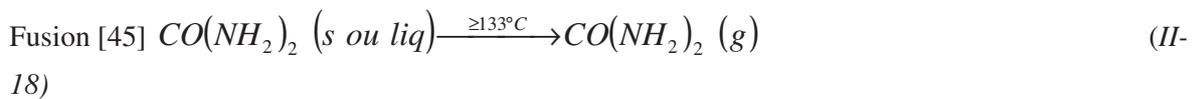
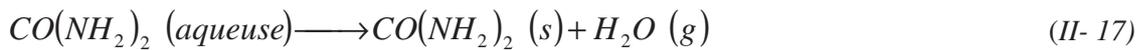
En Europe, la solution commerciale AdBlue® est utilisée depuis septembre 2001 et a une composition précisément définie dans la norme DIN 70070. Elle contient 32,5% d'urée en masse et n'est ni toxique ni polluante.

L'urée doit se décomposer pour pouvoir libérer deux molécules d'ammoniac afin d'agir sur le procédé de réduction des NO_x au cours de la catalyse SCR. La quantité d'urée injectée doit être précisément

contrôlée en fonction des conditions de fonctionnement du moteur. En effet, une injection trop importante d'urée dans les gaz d'échappement entraîne un "trop-plein" d'ammoniac, qui ressort du catalyseur sans avoir réagi ("ammonia slip" en anglais).

La première étape après l'injection d'Adblue dans la ligne d'échappement est l'évaporation de l'eau de la solution aqueuse d'urée (cf. réaction II- 17), réaction endothermique qui conduit localement à une légère diminution de la température des gaz.

Réactions de décomposition thermique de l'urée:



La molécule d'urée solide forme ainsi un dépôt (en dessous de 133°C température de fusion de l'urée) du fait de la baisse de température occasionnée par l'évaporation de l'eau (cf. réaction II- 18). Par la suite, les molécules d'urée se décomposent par thermolyse en ammoniac (NH₃) gazeux et en acide isocyanique (HNCO) en phase gazeuse (cf. réaction II- 19). L'acide isocyanique est ensuite décomposé par hydrolyse en une seconde molécule d'ammoniac NH₃ et en dioxyde de carbone CO₂ (cf. réaction II- 20).

La thermolyse (cf. réaction II- 19) est une réaction endothermique (185,5 kJ à 298K sous 41 bars) qui s'établit de préférence sur une surface oxydante [41]. La thermolyse dépend essentiellement de la température et du temps de séjour des gaz d'échappement. Yim et al. [47] trouvent ainsi qu'à 350 °C et pour un temps de séjour de 0,113 secondes (mesure en conditions standards), l'urée est complètement décomposée en NH₃ et en HNCO. Pour une décomposition complète, le temps de séjour nécessaire diminue si on augmente la température, et inversement. A 450°C, l'urée est complètement décomposée pour un temps de séjour de 0,055 secondes. A 250 °C par exemple, il reste 55 ppm d'urée non décomposée au bout de 0,113 secondes, pour une composition initiale de 250 ppm. Ces deux espèces, NH₃ et HNCO, sont les produits majoritaires de la thermolyse de l'urée. La vitesse de la réaction II- 19 (thermolyse de l'urée), à une température de 200°C, est d'environ deux ordres de grandeur plus rapide que celle de la réaction II- 1 (Standard SCR). A une température supérieure à 400°C, les vitesses de ces deux réactions sont comparables [41].

L'acide isocyanique étant très stable chimiquement en mélange gazeux humide (jusqu'à 180 °C), il n'est converti en NH₃ qu'au niveau du catalyseur (à 180°C) par la réaction d'hydrolyse exothermique (-95,9 kJ en conditions standards) (cf. réaction II- 20).

Selon Todorova et al., il existerait également une seconde voie réactionnelle sans l'intermédiaire acide isocyanique, conduisant à une décomposition directe de l'urée en ammoniac et en dioxyde de carbone (cf. réaction II- 21).

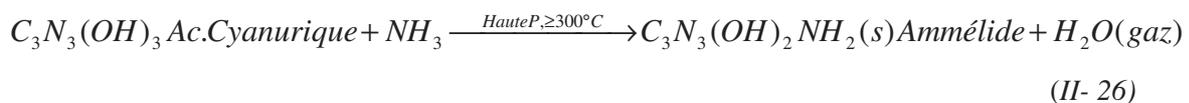
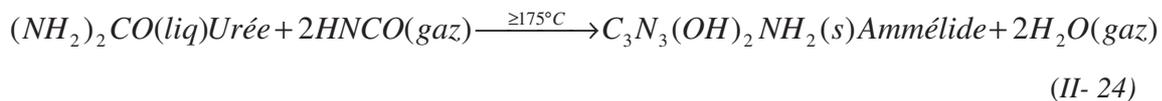
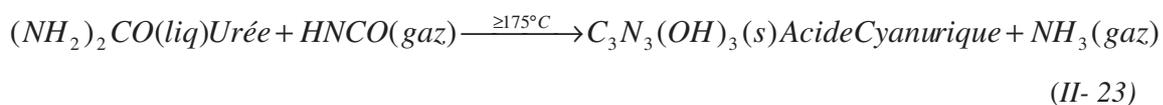
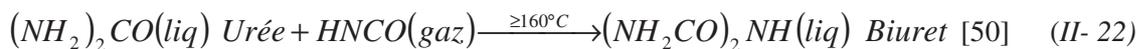
Donc, l'urée se décompose en réalité selon plusieurs étapes physico-chimiques conduisant à la formation de gouttelettes d'urée, qui forment par thermolyse de l'acide isocyanique (HNCO) et de l'ammoniac. Le HNCO se décompose par la suite en NH₃ qui se stocke sur le catalyseur afin de réduire les NOx. HNCO et NH₃ sont donc dans un processus de fonctionnement normal complètement dégradés. La présence de HNCO dans les gaz d'échappement pourrait donc ainsi être utilisée comme indicateur d'un problème au niveau de la décomposition de l'urée.

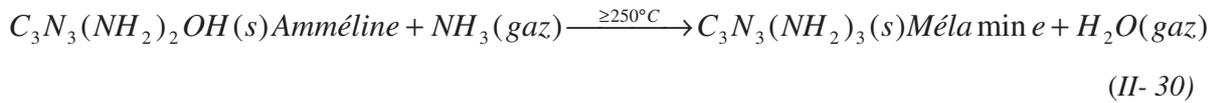
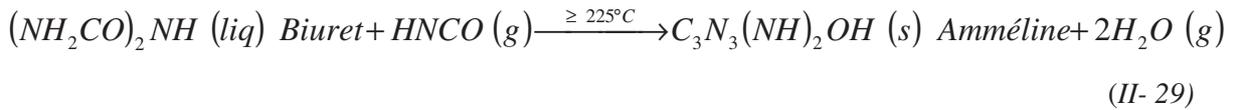
Cependant, il existe plusieurs étapes secondaires de décomposition thermique de l'urée mettant en jeu notamment la formation de biuret, d'acide cyanurique, d'ammélide, d'amméline, de mélamine et de melem.

5.2. Réactions secondaires

L'utilisation de la solution d'urée est associée à des inconvénients, tels que la formation de dépôts solides formés à partir d'urée condensée et de sous-produits de décomposition. La formation de sous-produits est essentiellement une conséquence de la très grande réactivité de l'urée, participant à des réactions indésirables [48;49].

Réactions secondaires à la thermolyse de l'urée:





Stradella et al. [51], en étudiant la décomposition thermique de l'urée, ont mis en évidence quelques espèces intermédiaires: le biuret, l'ammélide et l'acide cyanurique. Koebel et al. [52] également, proposent un mécanisme de décomposition avec formation de ces mêmes molécules dues aux réactions secondaires entre l'urée et l'acide isocyanique (cf. réaction II- 22). La polymérisation de l'acide isocyanique conduit à l'acide cyanurique (cf. réaction II- 25) tandis que la réaction entre l'urée et l'acide isocyanique conduit au biuret (cf. réaction II- 22). D'autres molécules comme l'ammeline et la mélamine ont été détectées. Toutes ces molécules secondaires sont toutefois présentes en plus faibles concentrations que l'ammoniac, l'acide isocyanique et l'urée lors de la thermolyse (cf. *Figure 29*).

La *Figure 29* représente le suivi de la masse par spectroscopie HPLC (High Performance Liquid Chromatography) des réactifs et produits au cours de la réaction de la pyrolyse de l'urée en fonction de la température.

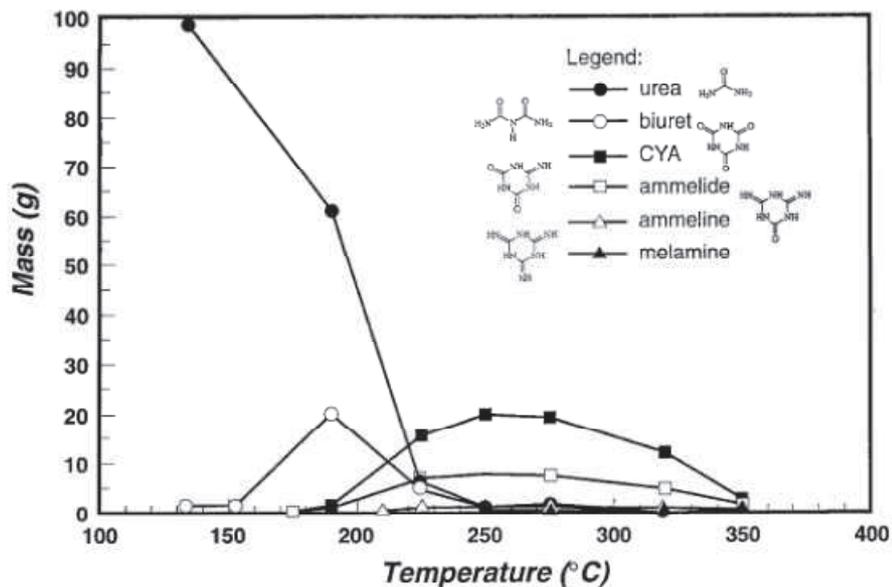


Figure 29 Suivi par HPLC de la masse des espèces intervenant au cours de la réaction de pyrolyse de l'urée à différentes températures [53]

Entre 152°C et 160°C la décomposition incomplète de l'urée donne de l'ammoniac et de l'acide isocyanique gazeux par la réaction de thermolyse (réaction II- 19). Des espèces intermédiaires apparaissent alors : le biuret, l'ammélide, l'amméline, la mélamine et l'acide cyanurique. Les réactions de formation de ces molécules à partir de l'urée sont données ci-après. Elles sont tirées des travaux de Schaber et al. [50;53]. Au dessus de 133°C, point de fusion de l'urée, le biuret est formé grâce à la réaction II- 22, à partir de HNCO et d'urée [50].

L'acide cyanurique et l'ammélide sont produits simultanément à partir de 175°C (cf. réactions II- 23 et II- 24). L'acide cyanurique peut aussi provenir de la polymérisation de l'acide isocyanique si la concentration de ce dernier dépasse un seuil critique. L'amméline est aussi un produit de décomposition du biuret mais qui est présent en plus faible concentration à partir de 225°C selon la réaction II- 29.

Différents travaux [50;53-56] proposent des mécanismes supplémentaires; cependant ils convergent tous vers la formation de ces mêmes molécules intermédiaires à savoir le biuret, l'acide cyanurique, l'ammélide, l'amméline, et la mélamine. La Figure 30 issue des travaux de Ball et al. [56] résume les principales réactions intermédiaires de la thermolyse de l'urée.

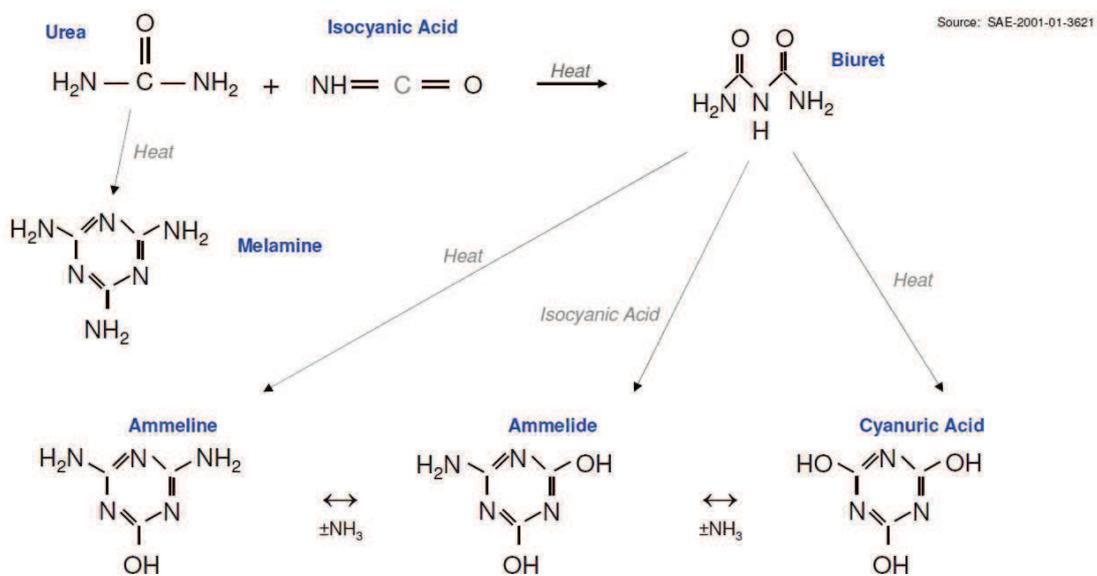


Figure 30 Réactions intermédiaires survenant lors de la décomposition de la molécule d'urée et formant les sous-produits de dégradation [56]

Des études plus récentes [55], ont permis de déterminer les réactions mises en œuvre dans la production des molécules suivantes: amméline, ammélide, mélamine et également un complexe appelé melem, cf. Figure 31.

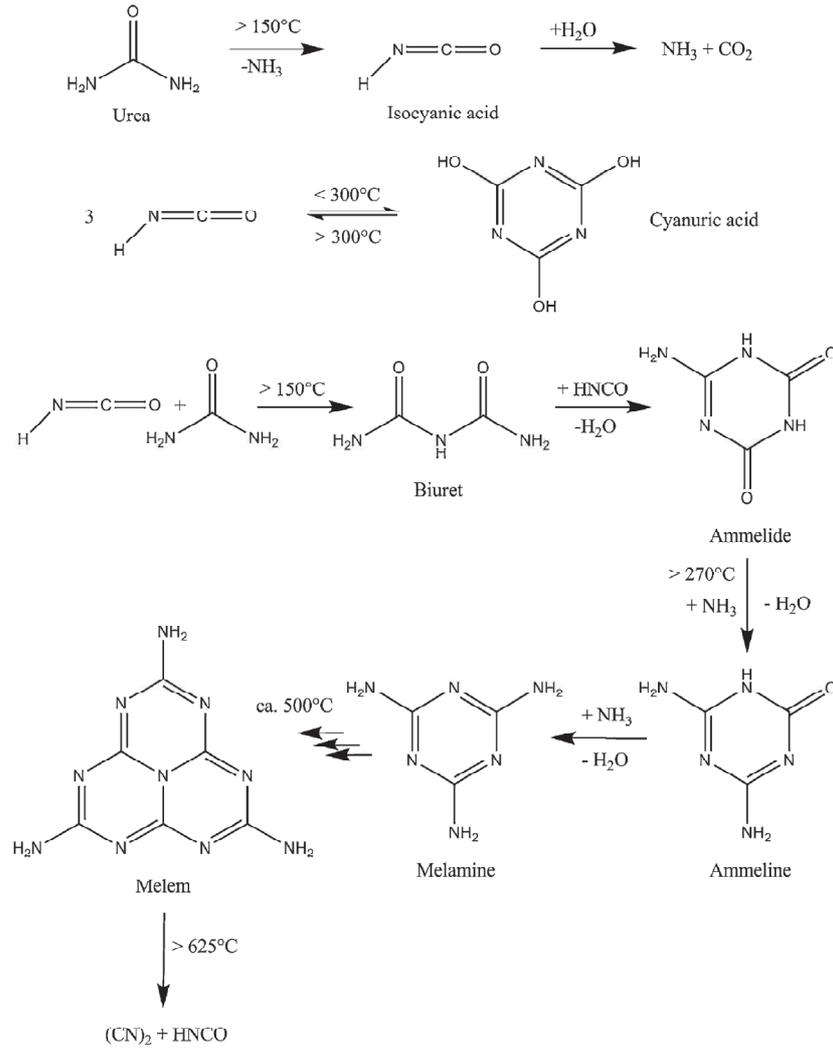


Figure 31 Schéma des réactions principales issues de la pyrolyse et de l'hydrolyse de l'urée dans une gamme de température se situant entre 20 et 750°C [55]

En général, la formation de sous-produits est réversible. Différentes réactions de décomposition thermique des sous-produits sont rapportées dans la littérature [54]. Par exemple, le biuret se décompose à nouveau en urée et HNCO au dessus de 193°C [53]. L'acide cyanurique a été jugé stable jusqu'à une température de 250°C, à partir de laquelle la sublimation de ce composé commence. Mais à partir de 320, 330°C, une décomposition thermique significative de l'acide cyanurique en acide isocyanique (HNCO) a été observée [53].

5.3. Pourquoi calibrer la SCR?

L'utilisation de l'urée comme réducteur des émissions de NO_x dans le catalyseur SCR, a le désavantage d'émettre au moins six sous-produits, provenant de la décomposition thermique de l'ammoniac et de l'urée résiduelle, n'ayant pas réagi dans le catalyseur. Cependant, il est important de comprendre les

effets que le post-traitement SCR peut avoir sur la formation d'espèces chimiques non-identifiées. La décomposition thermique de l'urée se passe en deux étapes qui incluent la formation d'ammoniac et d'acide isocyanique en tant que produits intermédiaires [50;53;57-59].

L'utilisation de la SCR peut générer des émissions de composés encore non clairement identifiés et quantifiés. De plus, la base de données sur la toxicité de ces composés, en général, est incomplète [56]. Ainsi, la quantification de ces composés secondaires est essentielle pour l'identification des effets négatifs potentiels sur l'environnement et la santé. Une bonne calibration de cette technologie est donc un enjeu majeur afin d'éviter de consommer trop d'urée, tout en étant sûr de bien convertir les NOx et de ne pas émettre trop de composés secondaires qui pourraient présenter un risque pour la santé. L'enjeu pour cette technologie est donc de veiller à compléter l'inventaire des gaz émis afin d'évaluer les risques pour la santé et afin de prévoir une meilleure calibration de la technique.

De plus, la présence des produits chimiques est sujette à de fortes variations selon les conditions physiques et chimiques rencontrées dans la ligne d'échappement et dans la ligne de prélèvement. Actuellement, la méthode d'analyse de ces sous-produits est une méthode en temps différé alors que la calibration a besoin de méthodes en temps réel. Ainsi, on se trouve toujours confronté à des problèmes liés à la représentativité du prélèvement.

6. Conditions dans la ligne d'échappement

En fonction des conditions de températures [60], de la teneur en oxygène dans la ligne d'échappement, et de la présence d'autres espèces, des réactions parasites peuvent se produire [61]:

- A basse température (<200 °C), l'ammoniac peut réagir avec le NO₂ pour former du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) cf. réaction II- 4, qui en se déposant sur le catalyseur le désactive temporairement [62] :
$$2NH_3 + 2NO_2 \xrightarrow{<200^\circ C} NH_4NO_3(s) + N_2 + H_2O \quad (II- 4)$$
- A partir de 300 °C, NH₃ peut réagir avec SO₃ et conduire à la formation de sulfates d'ammonium qui diminuent l'efficacité du catalyseur [61].
- En présence d'oxygène et pour une température supérieure à 400 °C, l'ammoniac peut s'oxyder et former du N₂O, un puissant gaz à effet de serre [61].

D'autres composés nitrés peuvent aussi se former au cours de la combustion et dans la ligne d'échappement tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques azotés (nitro-HAP), le cyanure d'hydrogène (HCN), etc.

Afin de mieux comprendre les différents processus physiques et/ou chimiques qui conduisent à la formation de ces composés nitrés dans la ligne d'échappement et dans la ligne de prélèvement, il est indispensable d'identifier les conditions physiques opératoires apparaissant lors d'essais moteur dans la ligne d'échappement d'un véhicule Diesel (température, pression, concentration...etc.). Pour cela, des données obtenues grâce à différents capteurs, thermocouples, capteurs de pression, capteurs d'hygrométrie, ont été cartographiées en fonction des conditions de fonctionnement du moteur.

Les résultats des études effectuées par Creff et al. [63] (IFPEN Solaize) sur un moteur DW10B (2 litres Diesel PSA) nous ont permis d'identifier les caractéristiques physico-chimiques rencontrées au cours d'essais au banc à rouleau. Le moteur a été équipé d'un DOC (Diesel Oxydation Catalyst) et d'un catalyseur SCR. Les essais ont été effectués sans injection de réactif réducteur de NOx (solution aqueuse d'urée). La cartographie est celle d'un moteur monté dans une 407. A partir des résultats de cette étude, nous avons pu extraire des informations concernant la température, la pression et la teneur en eau dans les gaz d'échappement. Les points de contrôle de la température, de la pression et les points de prélèvements pour l'analyse des NOx ou de NH₃ sont décrits dans la *Figure 32*.

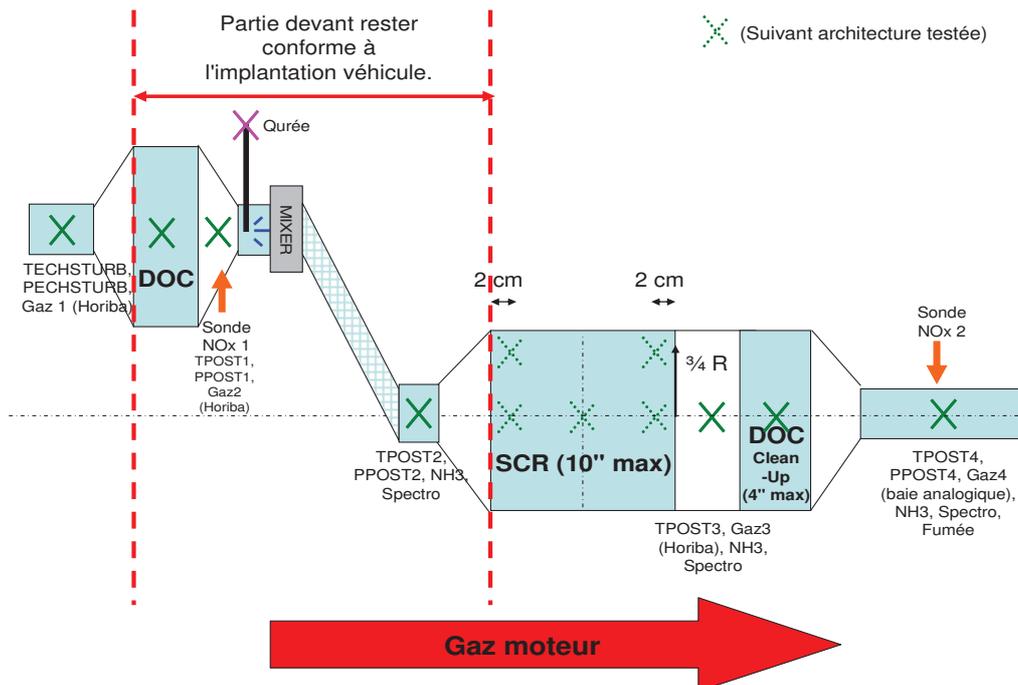


Figure 32 Instrumentation du projet SCR pour Véhicule Particulier [63]

Ces données, corrélées aux conditions de fonctionnement du moteur sont directement impliquées dans la cinétique des réactions. Les températures (TECHSTURB), les pressions (PECHSTURB), les concentrations de différents gaz (Gaz), NO et NO₂ (NOx) sont prélevées grâce à 4 piquages (points 1 à 4), le long de la ligne, c'est à dire depuis l'amont du catalyseur DOC jusqu'à l'aval du catalyseur SCR.

L'objectif de ce travail étant une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la mesure des composés nitrés et non la calibration de la SCR, les mesures réalisées au point d'étude n°4, TPOST4, PPOST4 (en aval du catalyseur SCR) seront les seules présentées dans ce travail.

6.1. Températures dans la ligne d'échappement

Les données de températures obtenues sont extrêmement importantes car elles nous permettent d'estimer les réactions qui pourront se produire ou non à l'intérieur de la ligne d'échappement.

Selon les données de la *Figure 33*, les températures à l'échappement d'un véhicule Diesel équipé d'un catalyseur SCR mesurées sur le cycle NEDC réalisé avec le moteur chaud (température moteur comprise entre 100 et 430°C), sont comprises entre 142 et 530°C.

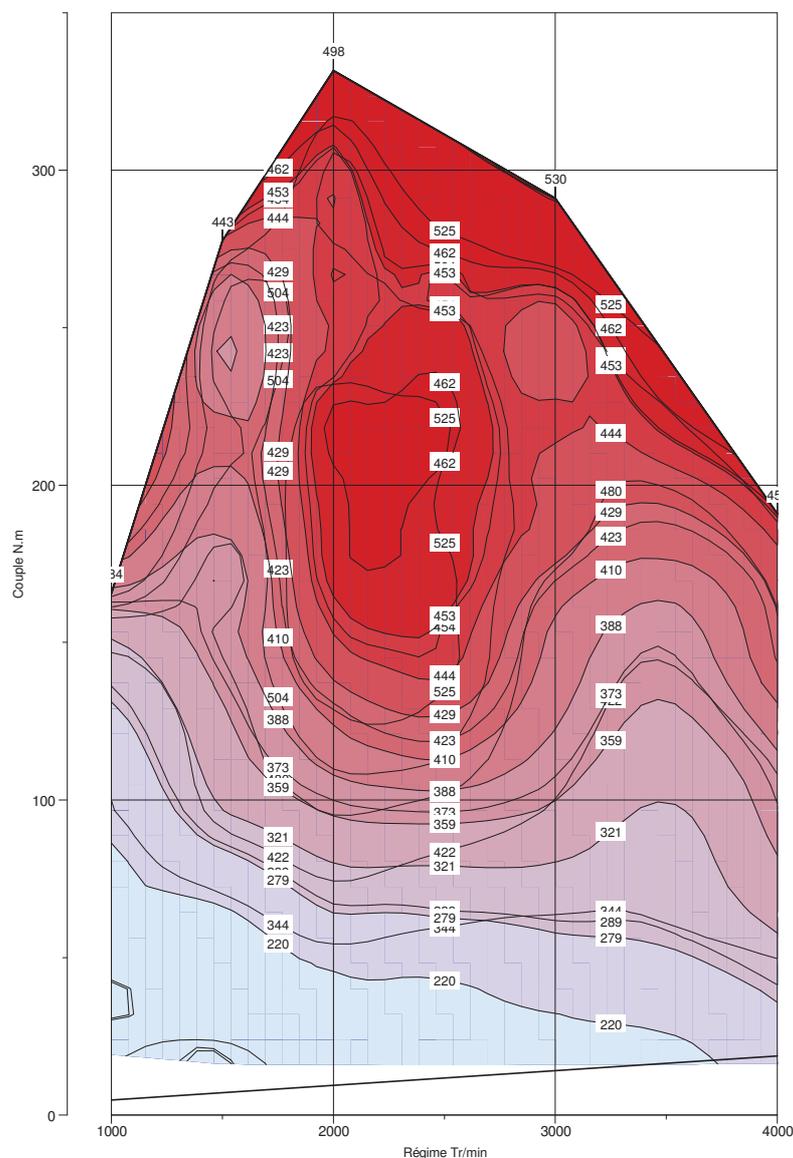


Figure 33 Isothermes TPOST4 (mesurées au point d'étude n°4, en sortie de catalyseur) en °C selon le régime (Tr/min) et le couple (N.m) du moteur

Sur la *Figure 33*, on observe que pour de faibles couples, la température varie peu, alors que pour des charges moyennes, de grandes variations en température sont observées surtout à mi-régime. C'est pour des régimes de 2000 à 2500 tour/min, que l'on observe les températures les plus élevées. Aux limites des points de fonctionnement, c'est à dire aux couples les plus élevées, la température est également à son maximum. Si on regarde les courbes selon un axe vertical, à régime élevé les températures croissent. Alors que si on se place à mi-régime les températures croissent puis décroissent.

Les températures sont plus élevées pour les couples les plus élevés et plus basses pour les couples les plus bas. Cependant, pour un régime intermédiaire (compris entre 1800 à 2500 tour/min) et un couple intermédiaire (compris entre 120 et 240 N.m), les températures sont très élevées entre 462 et 525°C. De plus, la gamme de température est relativement large et s'étend de 142 à 530 °C.

On s'aperçoit ainsi qu'il existe des points de fonctionnement pour lesquels les températures peuvent être critiques (inférieures à 250°C) et favoriser des réactions indésirables. C'est surtout pour des points de fonctionnement à faibles couples que l'on observe les températures les plus basses (142°C minimum).

Pour des températures inférieures à 200°C, la réaction *II- 4* forme du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) qui pourrait provoquer l'inhibition du catalyseur SCR en se stockant dans ses pores ou bien colmater les filtres des pompes ou des lignes de prélèvement: $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (*II- 4*).

A des températures inférieures à 133°C, la molécule d'urée solide forme également un dépôt solide du fait de la baisse de température occasionnée par l'évaporation de l'eau. Ces dépôts peuvent également être très problématiques pour la bonne marche du système SCR et peuvent obstruer le catalyseur.

Pour des températures supérieures à 400°C, les catalyseurs au vanadium à base de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ tendent à former de l'oxyde nitreux N_2O , cf. réaction *II- 8* [44]:



Cependant, l'étude de Madia et al. [43] démontre que la formation d'oxyde nitreux se produirait plutôt aux alentours de 480°C. D'autres réactions génératrices de N_2O telles que la réaction *II- 14* peuvent apparaître:

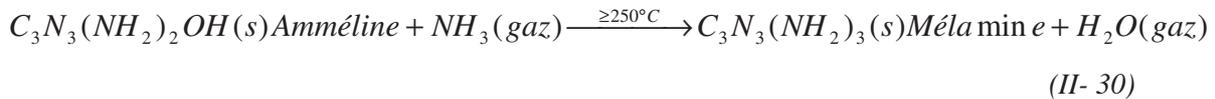
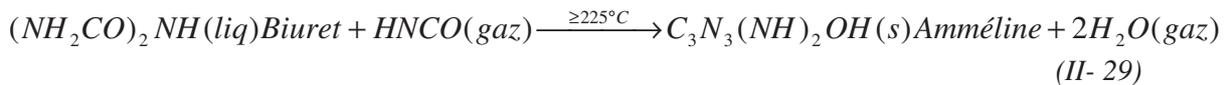
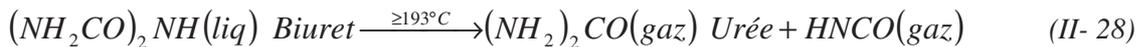
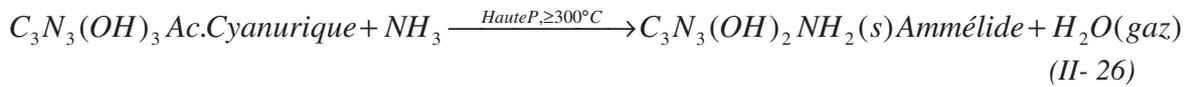
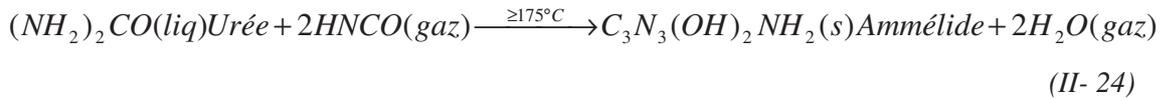
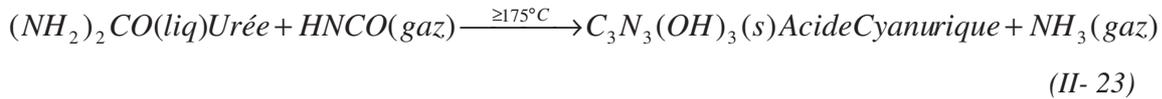
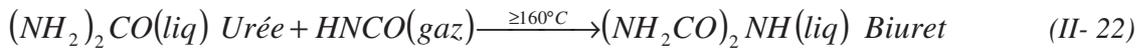


Au niveau du catalyseur, les molécules d'urée se décomposent par thermolyse en ammoniac gazeux et en acide isocyanique en phase gazeuse à des températures supérieures à 133°C (cf. réaction II- 19):



L'acide isocyanique est ensuite décomposé par hydrolyse en une seconde molécule d'ammoniac et en dioxyde de carbone à des températures supérieures à 180°C (cf. réaction II- 20). A des températures inférieures à 133°C, l'urée ne se décomposera pas et à des températures inférieures à 180°C, l'acide isocyanique, ne sera donc pas converti: $HNCO + H_2O \xrightarrow{\geq 180^\circ C} NH_3 + CO_2$ (II- 20).

A des températures inférieures à 250°C, des espèces intermédiaires apparaissent : le biuret, l'ammélide, l'amméline, la mélamine et l'acide cyanurique [53] (cf. réactions II-22 à II- 30).



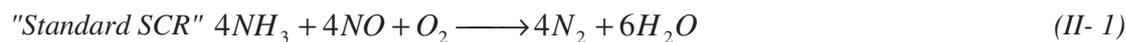
Une bonne connaissance des températures dans la ligne d'échappement et des processus chimiques entrant en compétition est donc fondamentale pour la calibration de la SCR. La mesure des composés nitrés permettrait de mieux appréhender ces phénomènes.

6.2. Pressions dans la ligne d'échappement

Nous observons, cf. *Figure 34*, que contrairement à la température, la pression varie peu. De plus, on observe qu'à de faibles régimes, les pressions sont les plus faibles, mais à fort régime et à forte charge (couple), elles sont à leur maximum. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'un régime fort et une forte charge (couple) entraînent un fort débit de brassage d'air dans le moteur et donc une pression plus élevée.

La gamme de pression s'étend de 0.998 à 1.15 bars en aval du catalyseur SCR. On observe qu'à des régimes faibles et moyens (1500-2500 tour/min), les pressions sont les plus élevées quelque soit la valeur du couple.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces graphes, pour la compréhension ultérieure des phénomènes ou des réactions dans la ligne d'échappement, sont que certaines réactions dépendent de la pression et de la température (par exemple, cf. réactions *II-1* et *II-2*).



Cependant la variation en pression est très faible (moins de 15%) et l'influence sur les vitesses de réaction doit être limitée, en comparaison avec l'effet de la température.

Si l'influence de la pression sur les cinétiques devrait être limitée, d'autres phénomènes comme l'adsorption des gaz par les lignes de prélèvement dépendent certainement de la pression des gaz.

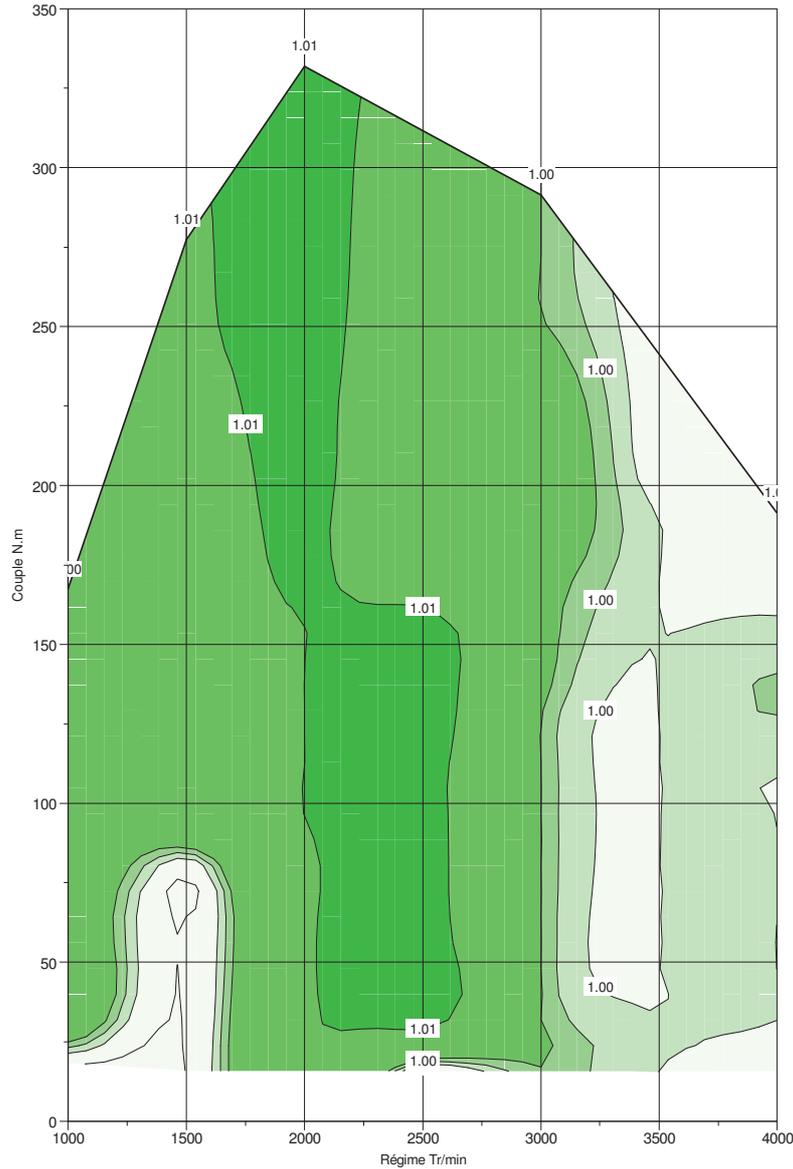
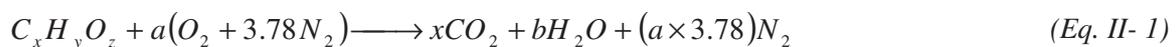


Figure 34 Isopression de PPOST 4 en bar selon le régime (Tr/min) et le couple(N.m)

6.3. Concentrations en eau dans la ligne d'échappement

La concentration en eau n'est pas directement mesurée, mais estimée à partir de la concentration en dioxyde de carbone sec dans la ligne d'échappement. Pour un hydrocarbure de composition $C_xH_yO_z$, l'équation de combustion stœchiométrique dans l'air rapportée à une mole de combustible s'écrit (la composition volumique ou molaire dans l'air standard étant de 20.9% O_2 et 79.1% N_2):



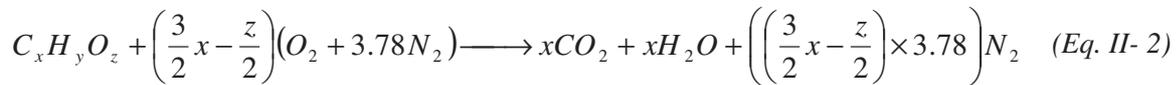
Dans cette équation, les coefficients devant chaque molécule sont en unité de mole par mole de combustible. Par conservation de la masse et des atomes, on peut déterminer la valeur des coefficients devant chaque type de molécule présent dans les produits de la réaction. On obtient:

$$a = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \quad \text{et} \quad b = \frac{y}{2}$$

Le carburant utilisé présente un rapport $\frac{H}{C} = \frac{y}{x} = 1.9 \approx 2$. Soit, $y = 2x$. Donc:

$$a = x + \frac{2x}{4} - \frac{z}{2} = x + \frac{x}{2} - \frac{z}{2} = \frac{3}{2}x - \frac{z}{2} \quad \text{et} \quad b = \frac{2x}{2} = x$$

On obtient alors :



Ainsi, lorsqu'une molécule d'hydrocarbure est brûlée, on obtient x molécule de CO₂ et x molécule d'H₂O.

La concentration en eau est obtenue à partir de la concentration en dioxyde de carbone sec dans la ligne d'échappement. En effet, l'analyse des gaz CO₂ et O₂ au cours des essais moteurs, s'effectue en gaz sec, et sont exprimés en pourcentage volumique des gaz échangés sur base sèche. L'équation suivante est obtenue (en ne prenant pas compte de l'hygrométrie de l'air d'admission) à partir de l'équation de combustion des hydrocarbures :

$$[CO_2]_{basehumide} = [H_2O] = \frac{[CO_2]_{basesèche}}{1 + [H_2O]} \quad (\text{Eq. II- 3})$$

$$[H_2O]^2 + [H_2O] = [CO_2]_{basesèche} \quad (\text{Eq. II- 4})$$

$$\text{ou } [H_2O]^2 + [H_2O] - [CO_2]_{basesèche} = 0$$

$$\text{Calcul du discriminant: } \Delta = 1 + 4 \times ([CO_2]_{base\ sèche}) \quad (\text{Eq. II- 5})$$

$$[H_2O] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4([CO_2]_{base\ sèche})}}{2} \quad \text{est une solution} \quad (\text{Eq. II- 6})$$

$$[H_2O]\%vol = 100 \times \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \times \frac{([CO_2]_{base\ sèche})}{100}}}{2} \quad (Eq. II- 7)$$

On observe sur la *Figure 35*, que la concentration en eau est comprise entre 2.9 et 13.95% volumique dans la ligne d'échappement. Pour des régimes peu élevés (en dessous de 2500 tour/min) et pour des couples de valeur allant de 80 à 330 N.m, la concentration en eau peut atteindre jusqu'à 11% volumique. Cela peut être expliqué par le fait que si la charge augmente, la consommation en carburant augmente et donc l'apport en atome d'hydrogène et d'oxygène dans la combustion augmente également, expliquant ainsi l'augmentation de la formation d'eau à l'échappement.

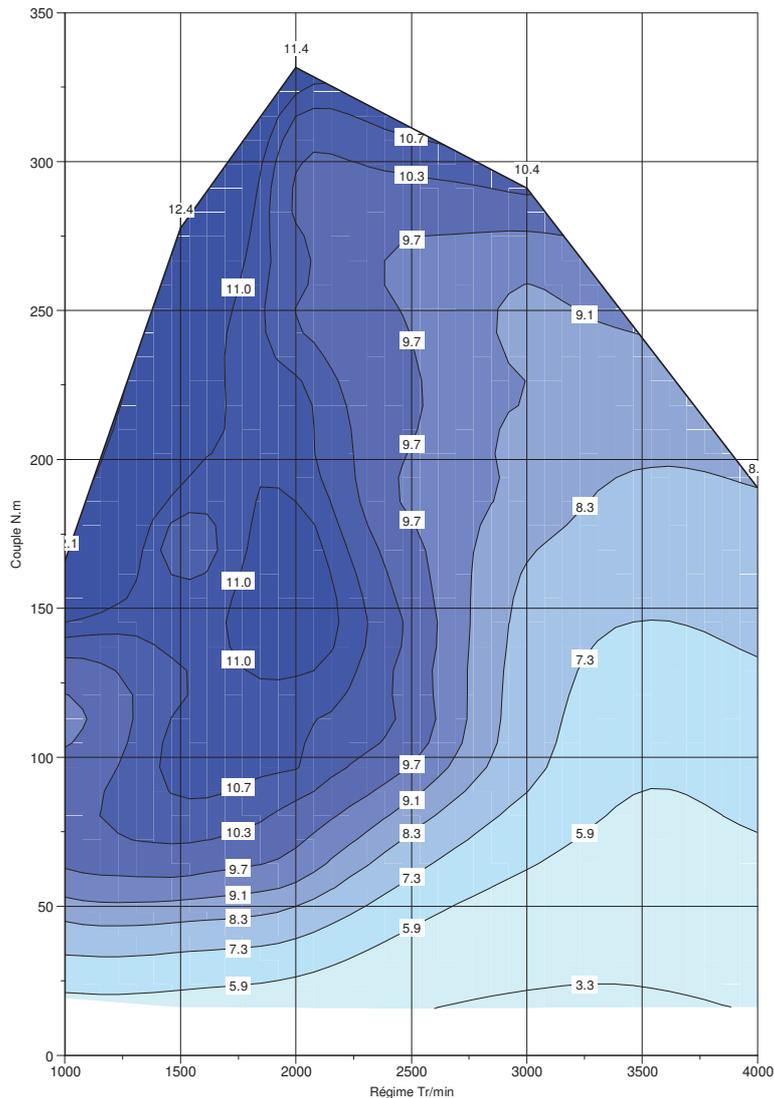
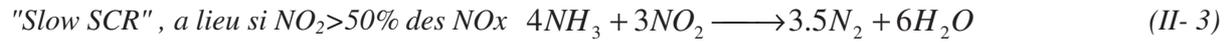
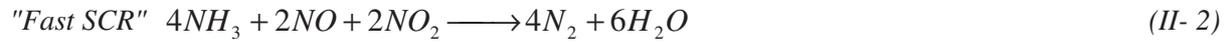
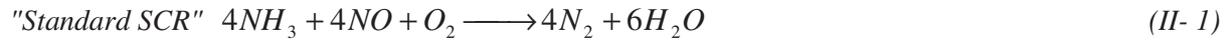


Figure 35 Isoconcentration en eau (% volumique) selon le régime(Tr/min) et le couple(N.m) du moteur

Il existe ainsi des points de fonctionnement pour lesquels la présence d'eau est plus ou moins importante. La présence d'eau a une grande influence pour le bon fonctionnement de la SCR. En effet, il a été démontré que les réactions II- 1, II- 2, et II- 3 sont inhibées par l'eau [42].



Si l'eau sous forme vapeur peut influencer sur les cinétiques en inhibant certaines réactions, elle peut également se condenser en présence de points froids notamment dans les lignes de prélèvement et modifier les concentrations de gaz en les adsorbant.

6.4. Concentrations en NOx

Pour rappel, les essais ont été effectués sans injection de réactif réducteur de NOx, c'est pourquoi les concentrations de NOx ont pu être mesurées. Les concentrations s'échelonnent de 1,61 à 651,1 ppm de NOx, cf. *Figure 36*. Plus le régime et le couple sont élevés et plus la concentration en NOx sera élevée. Peu de NOx sont formés à faible régime et faible couple. Par contre, la concentration des NOx augmente vite et de façon continue selon l'augmentation du régime et du couple. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que plus le régime augmente et plus la température augmente, ce sont les températures élevées qui sont responsables de la formation de NOx. Au cours d'essais moteur, il serait donc judicieux d'effectuer des tests sur des points de fonctionnement ayant des températures différentes afin d'étudier des points avec des concentrations en NOx variées.

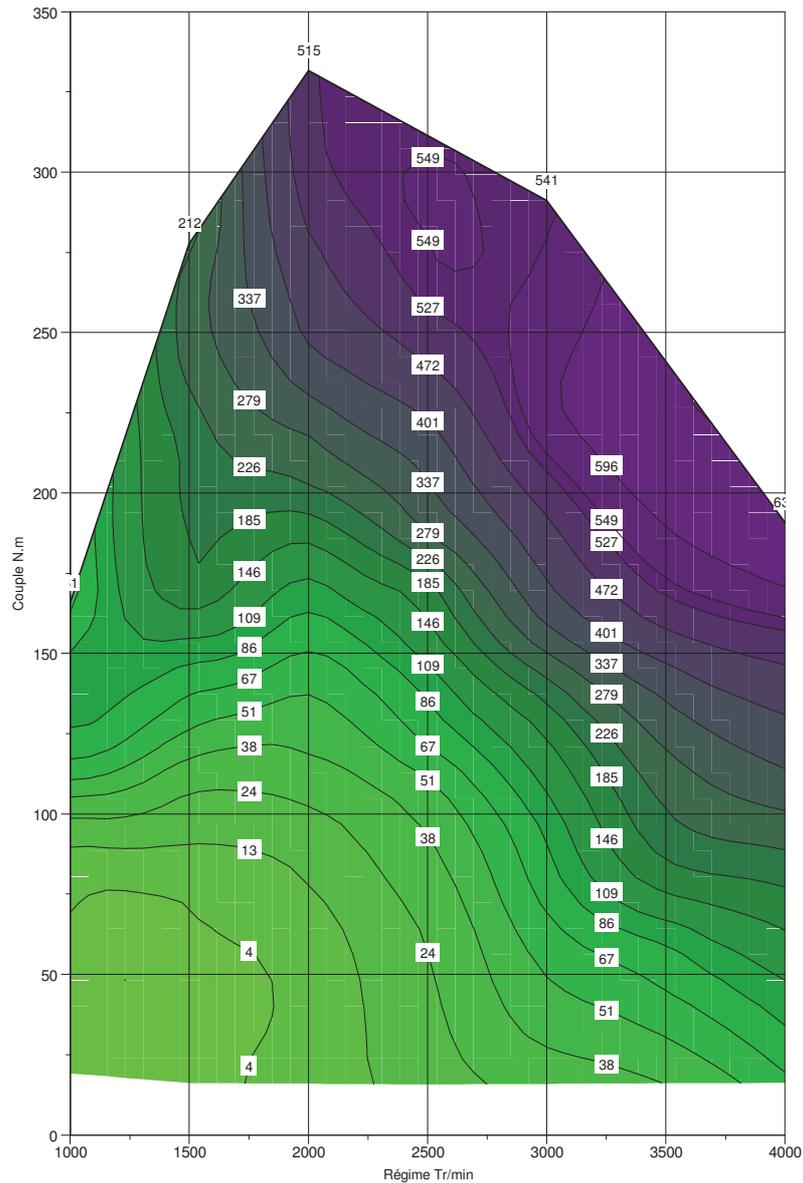


Figure 36 Isoconcentration des NOx (NO_2 et NO) en ppm selon le régime (Tr/min) et le couple (N.m) du moteur

7. Conclusion

Nous avons pu observer au cours de ce chapitre que la technique SCR, étant une méthode complexe, impliquant de nombreuses réactions, elle est donc confrontée à de nombreuses réactions secondaires difficiles à maîtriser. L'analyse des conditions physico-chimiques mises en jeu lors de cette étude nous a permis d'observer qu'ils existaient certains points de fonctionnement plus ou moins favorables aux réactions de la SCR.

L'enjeu pour cette technologie est donc l'optimisation de la calibration du système afin de favoriser les réactions de réduction des NOx. Toutefois, la mesure des composés secondaires permet de mieux analyser le fonctionnement de la SCR et de remonter aux différentes cinétiques qui peuvent être optimisées. Pour ce faire, nous avons besoin de techniques de mesures fiables et donnant des informations en temps réel. Si des appareils de mesure sont commercialisés, l'optimisation des conditions de prélèvements est fondamentale pour ne pas parasiter ou pire perdre l'information.

CHAPITRE III. Analyse des gaz d'échappement sur banc à rouleau

Afin, de limiter les émissions de NO_x , la SCR est une voie de dépollution à l'échappement très prometteuse et encore en phase d'amélioration. Après avoir subi un transfert de technologie des installations fixes vers les poids lourds, la SCR a permis de respecter les niveaux des normes européennes d'émission poids lourds Euro V. Cette technologie va permettre de passer les normes véhicule Euro 6 qui s'appliqueront dès le 1^{er} septembre 2014. La solution réductrice de NO_x , l'urée, se transforme en ammoniac, qui se combine au contact du catalyseur avec les NO_x pour donner de l'azote et de l'eau de façon idéale. Cependant, beaucoup de processus intervenant dans la SCR restent à préciser. Disposer d'une technique permettant la mesure fine de l'ammoniac (produit de dégradation de l'urée) est indispensable pour bien maîtriser la calibration de la SCR. L'objectif de cette campagne d'essais est donc de comparer des moyens d'analyse sur cette thématique. Deux appareils ont pu faire l'objet de comparaison: une baie FTUV (Ultraviolet à transformée de Fourier) Téthys Instruments et une baie FTIR (Infrarouge à transformée de Fourier), prêtée par la société Horiba.

1. Introduction

Au cours du Chapitre II, nous avons appris l'existence de composés indésirables apparaissant sous certaines conditions physiques et chimiques, provenant du fait de l'utilisation d'un agent réducteur, l'urée, cf. *Figure 38*. Afin de pouvoir mieux calibrer cette technologie et pour éviter la formation de ces produits indésirables, il est nécessaire d'étudier la mesure de ces composés dans des conditions réelles sur un véhicule à moteur Diesel équipé d'un prototype SCR.

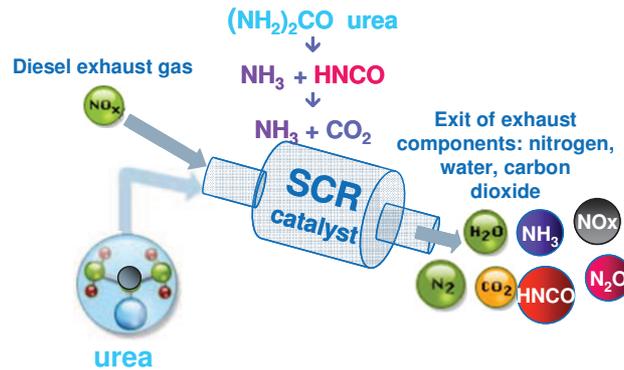


Figure 37 Système SCR (Selective Catalytic Reduction)

Pour cela nous nous sommes basés sur les procédures d'essais réglementaires, c'est à dire que nous avons mesuré les émissions du véhicule à l'aide d'un banc dynamométrique à rouleaux en réalisant des cycles de conduite normalisés. Les émissions de polluants des véhicules sont mesurées pendant ces cycles de conduite dont les différents paramètres (vitesse, charge, rapport de boîte de vitesse) sont définis par la réglementation.

L'objectif de ces essais est de mesurer les émissions de composés azotés en sortie du pot d'échappement du véhicule, par différents appareils de mesure afin d'évaluer leur efficacité. Les gaz mesurés sont le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et l'ammoniac (NH_3) ainsi que certains produits issus de la dégradation de l'urée (l'acide isocyanique HNCO et l'oxyde nitreux N_2O).

Deux appareils de mesure, sont ainsi comparés au cours de ces essais, il s'agit d'une baie FTUV et d'une baie FTIR. La technique FTIR est référencée par la norme européenne. Nous utiliserons la FTIR, appareil de mesure accrédité comme référence pour le comparer avec une autre méthode, proche en technologie, la baie FTUV. Ces deux appareils de mesure sont déjà commercialisés.

2. Procédures d'essais réglementés

Afin de pouvoir contrôler l'application des normes européennes en matière de gaz d'échappement, la Commission Européenne a défini des procédures standardisées permettant d'obtenir des conditions de mesures des polluants les plus reproductibles possibles.

Les émissions des véhicules sont réglementées en sortie de pot d'échappement. Pour la mesure, le véhicule est installé et roule sur un banc à rouleaux réglé pour reproduire les conditions de roulement du véhicule sur une route plate et ainsi simuler son inertie, cf. *Photo 1*. Le chauffeur, assisté d'un système de pilotage, conduit le véhicule selon un cycle normalisé. Pendant la durée du cycle, un prélèvement des gaz d'échappement est nécessaire pour en assurer l'analyse. Pour les polluants réglementés, les systèmes de prélèvement (ainsi que les méthodes d'analyses) sont maintenant identiques pour tous les pays.



Photo 1 Banc à rouleau à IFP Énergies nouvelles

Le cycle de conduite normalisée utilisé s'appelle NEDC (New European Driving Cycle), aussi connu sous le nom de cycle NMVEG (New Motor Vehicle Emission Group), cf. *Figure 38*.

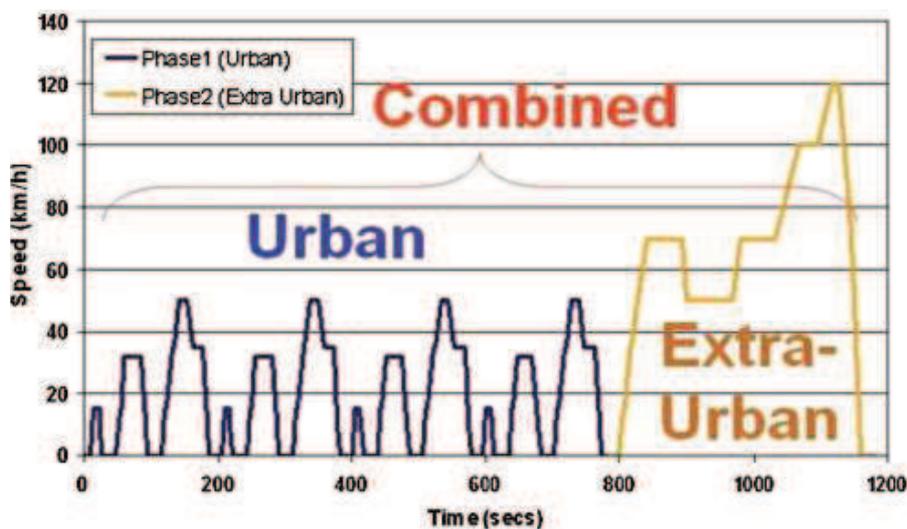


Figure 38 Cycle NEDC (New European Driving Cycle) [64]

Le cycle NMVEG est utilisé pour définir les normes d'émissions et de consommation des véhicules légers en Europe depuis janvier 1997 (93/116 EC). Cette norme affiche trois résultats : la

consommation en cycle urbain, en cycle extra-urbain (avec une vitesse maximale de 120 km/h) et en cycle mixte. Le principe de ce cycle est un ensemble d'accélération/décélération et de paliers de vitesse sur une durée totale de 20 minutes. La vitesse à tout moment du test doit être maintenue dans un certain écart de tolérance autour de la consigne.

Les règlements sur les mesures des émissions de polluants précisent les types d'analyseurs qui doivent être utilisés pour mesurer les polluants réglementés (CO, HC, NO_x, PM et CO₂). Les gammes de mesures utilisées doivent tenir compte du fait que le gaz d'échappement est dilué et donc que les teneurs à analyser sont très faibles avec les véhicules actuels fortement dépollués et souvent proches des valeurs mesurées dans l'air ambiant. La mesure de CO et de CO₂ se fait par absorption infrarouge, celle des NO_x par chimiluminescence (baie brute multi gaz). Les hydrocarbures totaux, sans distinction d'espèces sont quantifiés à l'aide de détecteurs à ionisation de flamme. La mesure des particules (PM) est obtenue par la différence de masse entre des filtres pesés avant et après l'essai.

3. Description des essais sur un véhicule équipé d'un prototype SCR

3.1. Présentation du banc de mesure

Dans le procédé SCR, une pompe alimente le système avec de l'urée. L'urée est injectée en amont du catalyseur SCR et NO, NO₂ et NH₃ sont mesurés à la sortie du pot d'échappement par les deux analyseurs. L'ammoniac étant normalement entièrement consommé par le procédé SCR, sa concentration en sortie de pot d'échappement doit être sous forme de trace. Pour observer NH₃ dans de bonnes conditions d'analyse, un excès d'urée (et donc d'ammoniac) par rapport à la quantité requise en fonctionnement optimal est injectée. Une fois encore, la finalité de ces essais est bien de valider la mesure et non une calibration du système.

Le banc à rouleau se situe dans une salle climatisée (température régulée entre 20 et 30°C environ) et insonorisée, jouxtant une cabine de commande et de surveillance séparée.

Le banc d'essai comprend:

- un banc à rouleaux recevant les roues motrices du véhicule. Les rouleaux entraînent un axe qui reçoit des volants d'inertie simulant la masse du véhicule. Un frein est installé en bout d'arbre des rouleaux afin de simuler la résistance à l'avancement du véhicule. Le banc est piloté sous le logiciel Morphée;
- un moniteur de conduite installé sous le regard du conducteur fait défiler le cycle de conduite choisi sous la forme d'un graphique vitesse en fonction du temps, la vitesse

réelle du véhicule à l'instant considéré étant matérialisée par un point lumineux que le conducteur s'applique à faire coïncider avec le graphique à tout instant;

- des analyseurs pour la mesure des masses de polluant émis au cours de l'essai.
- une évacuation des gaz moteurs: les gaz d'échappement sont dilués dans le tunnel de dilution puis filtrés avant d'être rejetés dans l'atmosphère. La législation actuelle impose un mode de prélèvement à volume constant CVS (Constant Volume Sample). Ce système CVS n'est utilisé que pour l'évacuation des gaz moteur dans notre cas, car la mesure d'ammoniac n'étant pas prévue dans le système CVS, le prélèvement pour l'analyse se situera directement en sortie du pot d'échappement.

De plus, conformément aux normes, une baie d'analyse fonctionnant par chimiluminescence, appelée "baie brute", permet de mesurer 5 gaz émis par le véhicule (CO_2 , CO , NO , NO_2 , NH_3 , HC). Ces gaz sont mesurés dans les gaz d'échappement en aval du catalyseur SCR. De plus, une sonde à NO_x est disposée en amont du catalyseur SCR, cf. *Figure 39*.

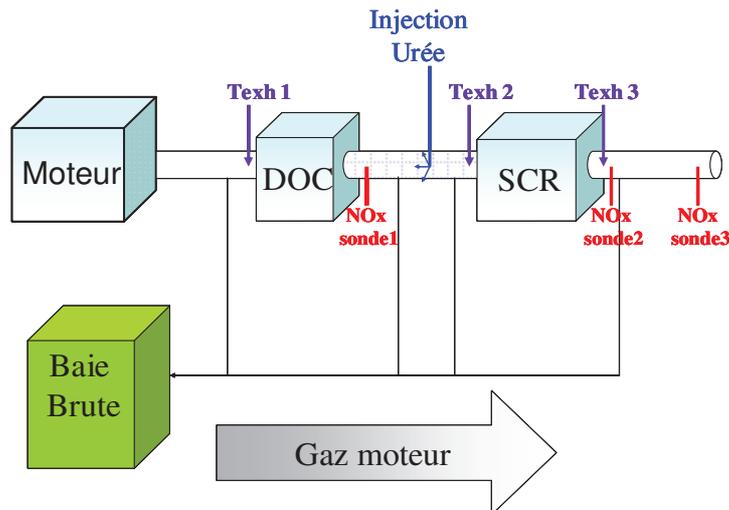


Figure 39 Schéma représentant l'instrumentation de la ligne d'échappement. (Texh: sonde de la température du gaz d'échappement, DOC: catalyseur d'oxydation Diesel)

3.2. Présentation du véhicule

Les essais de cette campagne ont été réalisés sur un véhicule de l'IFP Énergies Nouvelles. Il s'agit d'un démonstrateur Renault Vel Satis, moteur Diesel G9T600 Euro 4 (2005), qui après reconfiguration du moteur (taux de compression réduit, circuit EGR prototype), a été implémenté d'un prototype SCR-Adblue®. L'implémentation d'une SCR-Adblue® fonctionnelle sur ce véhicule doit permettre d'atteindre la cible déNO_x Euro 6.

Le système SCR par l'urée implique l'utilisation d'injection d'Adblue introduit dans l'échappement (solution aqueuse à 32.5% en masse d'urée, précurseur de l'ammoniac). Pour que la décomposition de l'urée dans les gaz d'échappement se passe bien, une règle "métier" interdit l'injection en dessous de 180°C afin d'éviter la formation de cristaux d'urée car l'urée se polymérise facilement à température ambiante et pourrait obstruer la ligne d'échappement en amont du catalyseur SCR. Pour améliorer les performances de conversion des NOx sur cycle normalisé, il convient d'atteindre cette température le plus rapidement possible.

Le démonstrateur a pour vocation d'être à la fois un laboratoire roulant et un vecteur de communication fort. Pour cela, la ligne d'échappement est instrumentée de manière conséquente en termes de capteurs et de prélèvements. L'instrumentation demandée est résumée sur la *Figure 39*.

L'instrumentation complète est constituée :

- de 4 piquages de gaz pour la baie d'analyse brute (chimiluminescence) placés en amont et aval de chaque catalyseur DOC¹⁰ (Catalyseur d'Oxydation Diesel) et SCR
- de 3 thermocouples, placés en entrée et en sortie de chaque monolithe.
- de 3 sondes à NOx.
- d'un capteur de pression relative en entrée du DOC et d'un capteur de pression en sortie de SCR

Le système d'injection d'urée est un système prototype fourni par Continental Automotive. Le schéma de fonctionnement est présenté en *Figure 40*. La pompe à urée qui permet d'approvisionner le processus SCR en urée, est alimentée par une boîte de contrôle (Control box) en 12V en fonction du signal du capteur de pression. Le capteur de pression d'injection d'urée est également relié à la boîte de contrôle. Pour être sûr d'être alimenté en urée au niveau de l'injecteur, le capteur d'urée se situe le plus proche possible de l'injecteur d'urée. La boîte de contrôle est alimentée par un +APC 12V (type de batterie).

¹⁰ Le catalyseur d'oxydation Diesel élimine le monoxyde d'azote et les hydrocarbures.

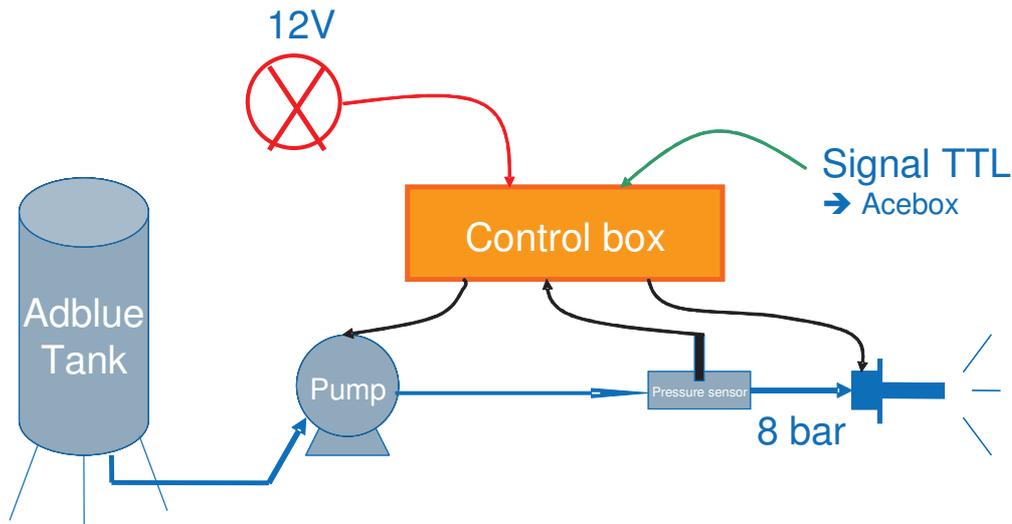


Figure 40 Système d'injection d'urée prototype (signal TTL: Transistor-Transistor-Logic, signal utilisée en électronique ; Acebox: système de contrôle pour les applications sur banc d'essais développé par IFP Energies nouvelles)

L'ammoniac étant normalement entièrement consommé par le procédé SCR, sa concentration en sortie de pot d'échappement doit être sous forme de trace. Pour observer NH_3 dans de bonnes conditions d'analyse, un excès d'urée (et donc d'ammoniac) par rapport à la quantité requise en fonctionnement optimal est injecté. Une fois encore, la finalité de ces essais est bien de valider la mesure et non une calibration du système.

3.3. Procédure d'essais

Deux types d'essais différents ont été réalisés sur le véhicule afin de comparer la performance de l'analyse des polluants :

- sur des points de fonctionnement stabilisés
- et sur des cycles normalisés NMVEG (*New Motor Vehicle Exhausted Gas*), comprenant de nombreuses phases de transition entre différents points.

La reconfiguration du moteur étant un prototype IFPEN, il nous était possible de faire des piquages en amont et en aval du système de SCR. Des lignes de prélèvement acheminaient les gaz depuis le piquage jusqu'aux baies d'analyse. Les piquages ont été placés soit en sortie du pot d'échappement pour les deux baies d'analyse soit en amont du catalyseur SCR pour la baie FTIR, cf. *Figure 41*. Seule la baie FTIR a pu être installée en amont de la SCR, lors de ces essais pour de banales raisons d'exiguïté de la salle d'expérimentation (cellule de banc) et de la difficulté de déménager les autres baies d'analyse à l'intérieur de la salle.



Figure 41 Disposition des appareils de mesure, à gauche en amont du catalyseur SCR, à droite en sortie du pot d'échappement.

Dans un premier temps, les analyseurs (FTUV, FTIR) sont placés en aval, pour éviter de trop polluer les lignes de prélèvement.

3.3.1. Injection d'urée

Définition du coefficient α d'urée: $\alpha = \frac{[NH_3]}{[NOx]}$ (Eq. III- 1)

Ce coefficient permet de calculer grâce au contrôle de l'injecteur développé par IFP Énergies nouvelles, la quantité d'urée injectée par rapport à la quantité de NOx produite par le moteur. Un coefficient de 1 signifie que l'on injecte pour une mole de NOx présente à l'échappement, la quantité d'urée nécessaire à l'obtention d'une mole de NH₃. Lors de nos essais, la pression d'injection d'urée était fixée à 5 bars (préconisation classique du constructeur, il peut exister des injections à 8 bars ou plus mais c'est plus rare).

Les points de fonctionnement pour les essais en régime moteur stabilisé ont été choisis afin d'obtenir un test permettant d'obtenir une température à l'échappement la plus élevée possible et un autre test permettant d'obtenir une température à l'échappement la plus basse possible mais tout en restant au dessus de 180°C, limite de la consigne de température. Les points de fonctionnement de moteur retenus pour les essais sont:

Dosage de la pédale d'accélérateur (%)	40%	20%	70% pleine charge (déstockage catalyseur)
PMI ¹¹ (bar)	10,25	4,5	22
Couple ¹² (N.m)	162	61,3	367,6
Régime (tr/min)	2000	2000	2000
NOx (ppm)	425	70	860
T amont SCR (°C)	380	235	400
T aval SCR (°C)	235	220	390

Tableau 6 Points de fonctionnement retenus pour les essais en points stabilisés effectués dans cet ordre

Les essais ont été effectués selon la procédure décrite dans la *Figure 42*.

Les variations de α s'effectuent une fois le moteur, les catalyseurs et les appareils de mesure stabilisés et sont réalisées presque toujours à α croissant puis décroissant:

- Pour les tests en sortie du pot d'échappement, afin d'observer un "ammonia slip", présence d'ammoniac en sortie du catalyseur, la dose d'urée injectée est très largement supérieure à une dose équivalente à un fonctionnement normal de la SCR: le rapport α varie de 0 à 12.
- Pour les tests en amont du catalyseur, une dose d'urée injectée plus faible convient pour observer de l'ammoniac en entrée du catalyseur. Pour ces tests, les valeurs suivantes ont été utilisées: $\alpha = 0 ; 0,5 ; 0 ; 1 ; 0 ; 1,5 ; 0$.

¹¹ PMI (Pression moyenne indiquée): il s'agit du couple produit par le moteur avant de retrancher les frottements dus aux pièces en mouvement.

¹² Couple moteur: désigne l'effort en rotation appliqué à un axe. Pour obtenir le couple, le calcul suivant a été effectué:
$$C (Nm) = \frac{PME (bar) \times Cylindrée (L) \times 100}{4\pi} = \frac{[PMI - PMF] \times Cylindrée (L) \times 100}{4\pi}$$

Avec PME: Pression Moyenne Effective, PMI: Pression Moyenne Indiquée et en considérant la PMF (Pression Moyenne par Frottement) égale à 1 bar et constante.

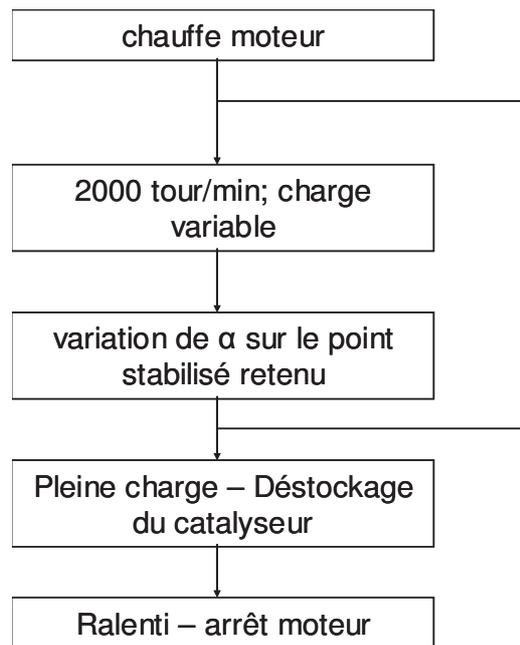


Figure 42 Procédure des essais banc à rouleau en points stabilisés

3.3.2. Cycles

Des variations sur les tests de cycles NMVEG ont eu lieu sur le véhicule. Le cycle NMVEG est effectué selon les cas:

- sans injection d'urée avant et pendant le cycle,
- sans injection d'urée avant le cycle et avec une injection à $\alpha = 0,9$ pendant le cycle si la température en amont du catalyseur SCR est supérieure à 180°C ,
- avec un pré-conditionnement à $\alpha = 0,9$ avant le cycle et une injection à $\alpha = 0,9$ pendant le cycle si la température en amont du catalyseur SCR est supérieure à 180°C .

Le pré-conditionnement consiste à injecter de l'ammoniac avant le cycle NMVEG, afin que le catalyseur soit imprégné en ammoniac. Ainsi, l'ammoniac injecté en début de cycle est directement mobilisable pour la conversion des NO_x , au lieu d'aller se stocker sur le catalyseur. Ceci permet d'avoir plus rapidement une meilleure efficacité de réduction des NO_x .

3.4. Présentation des analyseurs

Deux analyseurs spectrophotométriques ont été utilisés: un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ou *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) et un spectromètre ultraviolet à transformée de Fourier ou *Fourier Transform UltraViolet* (FTUV). Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles

permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

3.4.1. FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Principe de la FTIR

En analyse spectrophotométrique, on utilise un rayonnement sensiblement monochromatique (rayonnement comportant une seule longueur d'onde ou fréquence). La technique de la FTIR est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, et le traitement du signal par transformée de Fourier. Cette technique permet d'analyser des molécules organiques ainsi que certaines molécules inorganiques.

Une source de lumière infrarouge est dirigée vers un interféromètre de Michelson (cf. *Figure 43*). Un interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs et d'une séparatrice (lame semi-réfléchissante). Une moitié du faisceau lumineux envoyé par la source se dirige sur le miroir fixe et l'autre moitié traverse la séparatrice puis se dirige vers le miroir mobile. Les deux faisceaux parcourent des chemins optiques différents, créant ainsi un déphasage en temps d'un rayon par rapport à l'autre. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Pour les interférences destructives, les amplitudes des ondes s'annulent et pour les interférences constructives, les amplitudes des ondes s'ajoutent. L'interféromètre crée ainsi un système d'interférences en divisant ou multipliant l'amplitude des ondes, chaque longueur d'onde du faisceau est modulée à une fréquence différente. Le faisceau modulé est alors renvoyé vers l'échantillon, où des absorptions interviennent.

L'échantillon ne laisse passer qu'une partie de l'intensité du signal, l'autre est absorbée. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie lumineuse) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une des liaisons de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Les vibrations dépendent de la géométrie et de la symétrie de la molécule, elles sont donc caractéristiques de la molécule et génèrent un signal Infrarouge spécifique. Ainsi, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

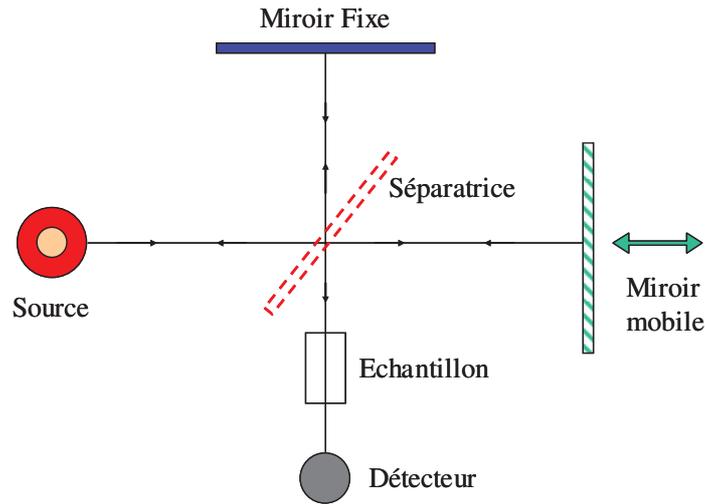


Figure 43 Interféromètre de Michelson

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal détecté apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. L'interférogramme est converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée une transformée de Fourier. Ainsi, cette technique permet via la détection de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'analyser les fonctions chimiques de deux façons : qualitative et quantitative.

Des informations qualitatives peuvent être obtenues car les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Des informations quantitatives peuvent être obtenues puisque l'intensité du signal d'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal, on peut comparer la proportion d'un groupement chimique présent dans plusieurs échantillons. Pour une quantification absolue, il est nécessaire d'étalonner auparavant l'appareil, pour établir une relation expérimentale entre intensité du signal et concentration.

Présentation de la baie FTIR MEXA-6000FT Horiba

La baie d'analyse MEXA-6000FT est un élément de mesure en temps réel, adaptable à un certain type d'expériences sur véhicule. Pour ces expériences, la baie FTIR est munie d'une bibliothèque Horiba centrée sur les produits typiques présents dans une analyse sur véhicule à moteur Diesel équipé d'un catalyseur SCR. Les bibliothèques sont verrouillées et seuls les composés présents dans cette bibliothèque sont analysés. La bibliothèque est ciblée sur certains produits typiques présents dans une analyse sur véhicule tels que NH_3 , NO , NO_2 and N_2O . La liste de ces composés est présentée dans le

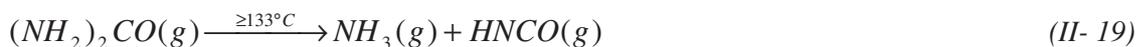
Tableau 7. Le débit de prélèvement a été fixé à 5 L/min. La longueur du chemin optique de la baie FTIR est de 2,4 m selon le constructeur.

Les données du constructeur sur la répétabilité sur 5 mesures nous informent qu'il existe $\pm 1,0\%$ d'erreur sur la pleine échelle, cette valeur a été validée avec 200 ppm de CO, 500 ppm de CH₄ et 500 ppm de C₂H₆.

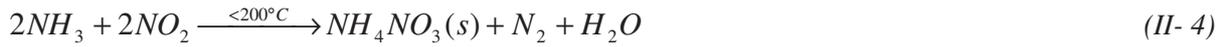
composé	gammes de mesure
CO	0-200ppm; 0-1000ppm; 0-5000ppm; 0-2%; 0-10%
CO ₂	0-1%; 0-5%; 0-20%
NO	0-200ppm; 0-1000ppm; 0-5000ppm
NO ₂	0-200ppm
N ₂ O	0-200ppm
H ₂ O	0-24%
NH ₃	0-1000ppm
SO ₂	0-200ppm
HCHO	0-500ppm
HCOOH	0-100ppm
CH ₄	0-500ppm
C ₂ H ₄	0-500ppm
C ₂ H ₆	0-200ppm
C ₃ H ₆	0-200ppm
1,3C ₄ H ₆	0-200ppm
isoC ₄ H ₈	0-200ppm
C ₆ H ₆	0-500ppm
C ₇ H ₈	0-500ppm
HCN	0-200ppm
HNCO	0-500ppm
NO+NO ₂	0-5000ppm (calcul)

Tableau 7 Liste des composés mesurés par la baie FTIR Horiba et leur gamme de mesure

Il est à noter le choix de la société Horiba pour ce modèle de FTIR de limiter la température de prélèvement et d'acheminement des gaz à 113°C afin d'éviter la décomposition de l'urée en NH₃ au niveau des filtres dans la ligne de prélèvement, augmentant ainsi la teneur en NH₃. Il s'agit des prélèvements avant la SCR et également après en cas d'excès d'injection d'urée il peut y avoir des résidus en sortie également du catalyseur. La cellule de système d'échantillonnage est également à 113°C. En effet, la réaction de thermolyse de l'urée intervient à plus de 133°C:



La société AVL qui commercialise une baie FTIR concurrente, préconise une température de 191°C afin d'éviter la formation du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) en dessous de 200°C, cf. réaction II-4.



Le choix de la température de la ligne de prélèvement, dont dépend la représentativité de l'échantillon est une question que l'on souhaite résoudre dans cette thèse.

Toutes les 24h, une purge de l'interféromètre et un remplissage en azote liquide est nécessaire. L'azote liquide permet d'améliorer la détection, en effet, il permet de diminuer le bruit. Toutes les 2 h, un essai de calibration est également nécessaire.



Photo 2 FTIR Horiba, gauche : écran et clavier de contrôle; droite : Réglages des températures des lignes, pompe et filtre, et zone d'emplacement du filtre à particules en papier.

Préfiltres, filtres et cannes chauffées

Le préfiltre Horiba est chauffé à 113°C, il est équipé d'un filtre papier (cf. *Photo 3*) qui permet de capter les suies et de protéger l'appareil afin d'allonger sa durée de vie. Il est placé entre la ligne Horiba de 6 m, chauffée à 113°C et une ligne de l'IFP Énergies nouvelles chauffée de 113°C selon les cas, notamment pour le piquage directement en sortie du moteur.



Photo 3 Préfiltre Horiba chauffé à 113°C, placé entre la ligne Horiba de 6 m et la ligne téflon 1.5 m

Deux filtres en papier, fournis par Horiba, sont disposés dans le circuit du spectromètre FTIR, un premier filtre est disposé à l'intérieur du préfiltre (cf. *Photo 4*), un deuxième est placé à l'intérieur du spectromètre lui-même. Les filtres papiers sont à changer si la couleur du filtre devient noire ou jaune ou bien s'ils se colmatent et donc si le débit de prélèvement diminue. En effet, au cours de la

campagne, on s'est aperçu, qu'au bout de plusieurs essais, les filtres devenaient noirs et qu'il fallait les changer. Nous avons décidé de changer les filtres chaque matin.

Ils existent deux variétés de filtre papier, cf. *Photo 4*:

- le filtre NO.86R, en papier (diamètre 90, longueur 196 mm), présentant des quadrillages pour une meilleure performance, dédié pour toutes les applications
- le filtre NO.88RH, en fibre de verre (diamètre 90, longueur 196 mm), présente moins d'aspérités que le filtre NO.86R. Il est recommandé pour les utilisations avec de l'ammoniac. En effet, l'ammoniac est connu pour s'adsorber sur les parois. Or, les aspérités augmentent la surface de contact et donc peuvent augmenter l'adsorption d'ammoniac sur le filtre. Afin de limiter la perte de produit, il est préférable d'avoir des surfaces lisses et le moins adhérentes possible.



Photo 4 Filtres Horiba pour l'entrée de la baie FTIR et le préfiltre. Droite, filtre papier R. Gauche, filtre papier RH, utilisé lors d'expériences avec ammoniac

Deux cannes chauffées sont utilisées pour acheminer les gaz du point de piquage à la baie FTIR:

- la ligne de prélèvement Horiba de 6 m, chauffée à 113°C, en PTFE, de diamètre extérieur 6 mm et de diamètre intérieur 4 mm, mise à disposition par Horiba. Il s'agit d'une ligne neuve.
- la ligne "Tecnoflex" (nom du fabricant) en Inox de 2 m chauffée à 113°C, de diamètre interne 6 mm et 8 mm externe, appartenant à l'IFP Énergies Nouvelles. L'état initial (neuve ou usagée) de cette ligne est inconnu.

De même, les lignes de prélèvement interne à l'analyseur ont été réglées à une température de 113°C (consigne de Horiba).

Le piquage est réalisé soit en sortie moteur, soit en aval du catalyseur SCR. La configuration des lignes de prélèvement de la FTIR est représentée dans la *Figure 44*.

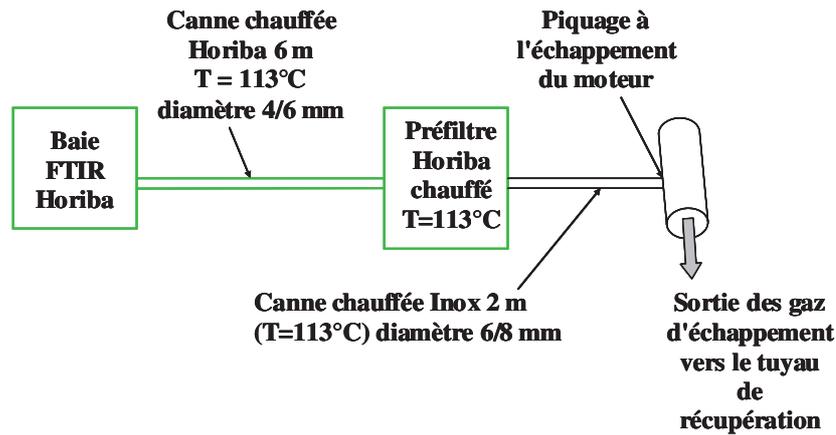


Figure 44 Configuration de la ligne de prélèvement de la FTIR

3.4.2. FTUV: Spectrométrie Ultraviolet à Transformée de Fourier

Principe du FTUV

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption d'un rayonnement par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative du rayonnement par rapport à celle d'une substance de concentration connue. La densité optique des échantillons est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à mesurer. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert (également vrai pour la spectroscopie infrarouge). Le choix de cette technique de mesure a été motivé par le fait qu'il permet de mesurer les composés NO, NO₂ et NH₃ et qu'elle était disponible au laboratoire.

$$\text{Loi de Beer-Lambert: } A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_{\lambda} \times l \times c$$

avec A_{λ} : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité)

I : intensité de la lumière sortante

I_0 : intensité de la lumière incidente

ε_{λ} : coefficient d'extinction molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹), dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

l : longueur du trajet optique dans l'échantillon traversé, correspond à l'épaisseur de la cuve (cm)

c : concentration du gaz (cm^{-3}).

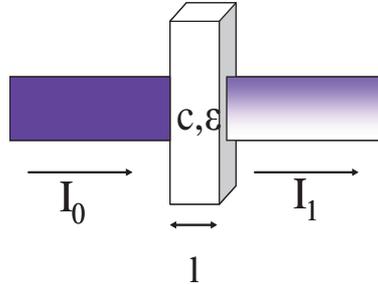


Figure 45 Schéma de l'absorption d'un faisceau monochromatique ($I_1 < I_0$) traversant un échantillon d'épaisseur l , avec un coefficient d'extinction molaire ϵ donné et une concentration c donnée.

Présentation du EXM400 - Thétys Instruments

La baie FTUV est un EXM400 de la société Thétys Instruments, fournie par l'IFP Énergies Nouvelles. L'analyseur mesure en continu 4 composés: NO, NO₂, NH₃ et SO₂ (cf. *Tableau 8*). Le débit de prélèvement a été fixé à 2 L/min. Les spécifications par gaz sont présentées dans le *Tableau 8*.

composé	gammes de mesure	limite de détection	répétabilité
NO	0-2000 ppm (possible jusqu'à 5000 ppm)	10 ppm	3 ppm (pour 1000 ppm)
NO₂	0-2000 ppm (possible jusqu'à 15000 ppm)	30 ppm	45 ppm (pour 1000 ppm)
NH₃	0-100 ppm (possible jusqu'à 1000 ppm)	0,2 ppm	0,5 ppm (pour 100 ppm)
SO₂	0-500 ppm (possible jusqu'à 1000 ppm)	3 ppm	30 ppm (pour 1000 ppm)

Tableau 8 Liste des composés mesurés par la baie FTUV Thétys Instruments et leur gamme de mesure

La gamme de mesure est donnée par le constructeur pour un chemin optique de 235 mm. Le nombre d'acquisitions par mesure est égal à 10 et le temps de mesure est inférieur à 2 secondes.

Les éléments de base du spectrophotomètre FTUV sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon (cellule de mesure), un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. La source lumineuse est une lampe à arc au xénon utilisable dans toute la région UV-Visible. Le détecteur est un CCD (*Charge-Coupled Device*, ou dispositif à transfert de charge) qui est un capteur à réseau de diode servant à convertir un rayon lumineux en un signal électrique analogique. Ce signal est ensuite amplifié, puis numérisé par un convertisseur et enfin traité pour obtenir une image numérique.

Le spectrophotomètre est à simple faisceau, c'est à dire que toute la lumière passe par la cellule contenant l'échantillon. L'intensité du faisceau incident I_0 (intensité de référence) doit être mesurée hors échantillon. Les échantillons de gaz circulent dans la cellule de mesure transparente. Cette cellule est de forme parallélépipédique, avec un trajet optique correspondant à la longueur l dans la loi de Beer-Lambert cf. *Figure 46*.

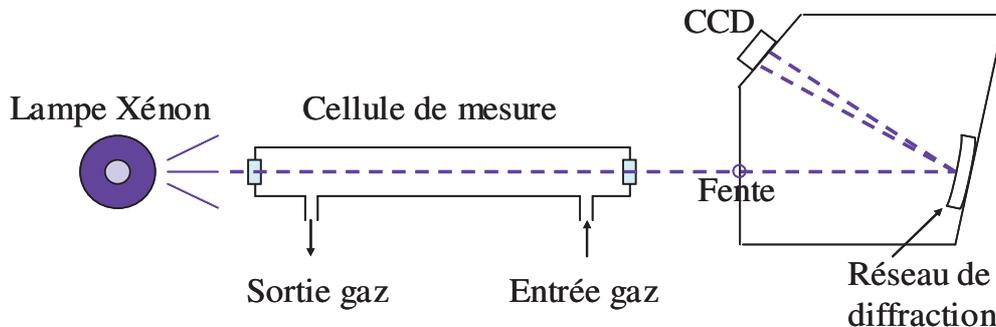


Figure 46 Schéma du spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique

La première étape de la mesure consiste à définir le spectre de référence pour le zéro en enregistrant le spectre d'émission de la lampe xénon au travers d'un gaz neutre (azote). Puis lorsque l'échantillon à analyser circule dans la cellule, l'analyseur mesure à nouveau le signal transmis afin d'obtenir un spectre d'absorption grâce à la loi de Beer-Lambert. A partir de ce spectre d'absorption, l'analyseur est capable de déterminer la concentration de la plupart des gaz qui composent l'échantillon. Les valeurs de la pression et de la température sont prises en compte pour compenser leurs influences sur la mesure.

Lignes de prélèvement

Deux cannes chauffées sont utilisées pour le prélèvement du point de piquage à la baie FTUV:

- Canne chauffée "Winkler" en PTFE, avec filtre en inox inclus, de longueur 3 m et chauffée à 190°C, diamètre 6/8 mm
- Canne chauffée "Witzenmann" en PTFE de longueur 1,5 m et chauffée à 190°C, diamètre 6/8 mm.

Entre ces deux cannes, une pompe KNF (nom du fabricant) est présente, chauffée à 190°C, de débit 2L/min. Les lignes de prélèvement utilisées pour la baie FTUV sont représentées dans la *Figure 47*. Les lignes et le filtre ont été nettoyés la semaine précédent les essais. De même, les circuits de prélèvement à l'intérieur de l'analyseur ont été chauffés à 190°C.

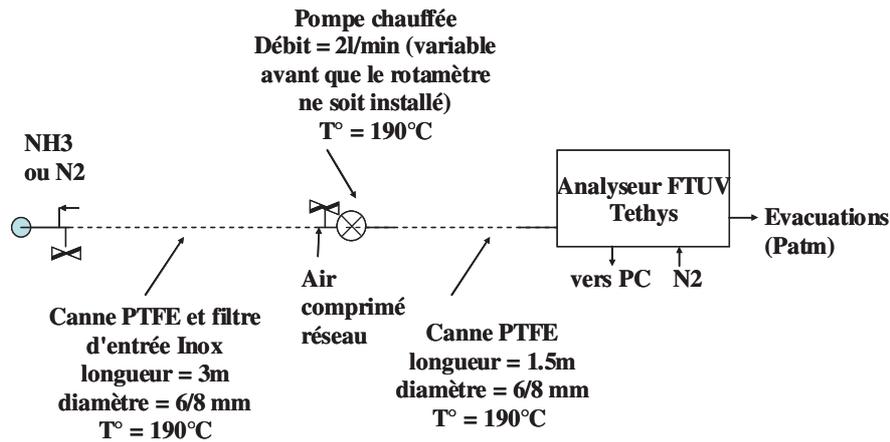


Figure 47 Configuration de la ligne de prélèvement du FTUV

3.5. Vue d'ensemble des lignes pour les deux appareils de mesure

Les piquages des lignes de prélèvement pour les analyseurs se font dans la ligne d'échappement du moteur. Le piquage le plus en amont est celui de la ligne de prélèvement de la baie FTUV. Le piquage le plus en aval de l'échappement est celui de la ligne de prélèvement de la baie FTIR. L'ordre des piquages a été déterminé en fonction de l'importance des débits de prélèvement des analyseurs: la baie FTUV a été disposé en premier dans la sortie d'échappement car elle fonctionne avec un débit de 2 à 4 L/min et en dernier la baie FTIR ayant le débit le plus important 6 L/min. Cette disposition permet que chaque analyseur pompe suffisamment de gaz pour une analyse correcte. La disposition des cannes de prélèvements et des baies d'analyse est présentée dans la Figure 48.

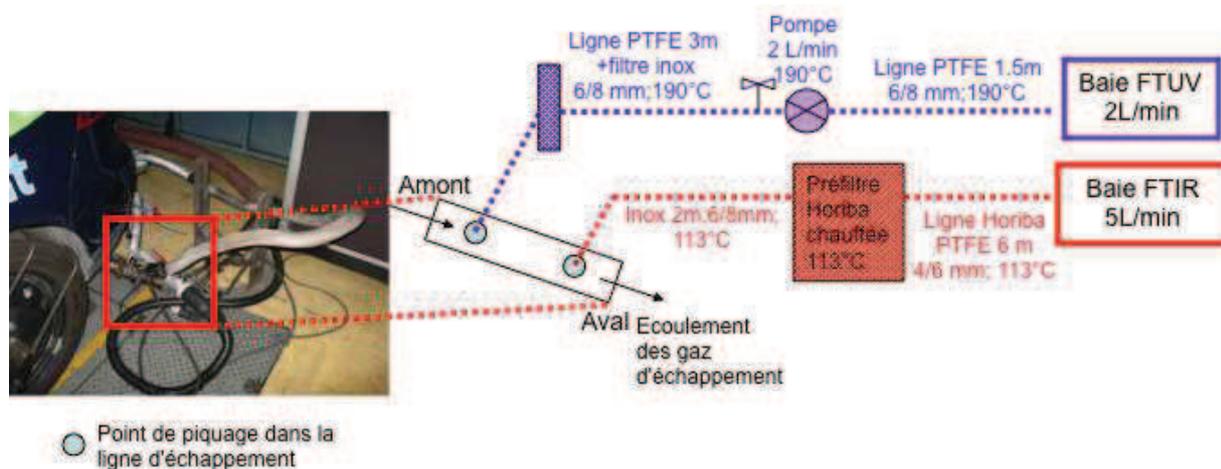


Figure 48 Schéma global de l'installation des analyseurs FTIR et FTUV

Les analyseurs sont équipés de lignes de prélèvement qui sont composées de différents matériaux: téflon PTFE, inox. Les lignes n'étant pas toujours des lignes neuves leur état de propreté n'était pas

forcément équivalent. La régulation en température de certaines cannes chauffées n'a pas été aussi stable que souhaitée, pour quelques expériences. La présence de points froids au niveau des connections entre divers éléments, au niveau des pompes, des filtres, des arrivées d'air comprimé, et autres a été également un sujet de préoccupation. Pour limiter leurs effets, ils ont été isolés à l'aide d'une fibre isolante. Il faudra en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Le calcul des temps de parcours en fonction des débits, des longueurs et des débits des lignes parcourues par les gaz a pu déterminer que pour la baie FTUV ce temps est égal à 3,8 s et pour la baie FTIR, il est de 1,58 s. Soit un écart de 2,2 secondes de temps de parcours entre les systèmes de prélèvement des deux analyseurs. Dans ce calcul, les temps de parcours à l'intérieur des pompes n'ont pas été comptabilisés. Cette différence s'explique probablement par la différence de débit de prélèvement des analyseurs.

4. Résultats

Dans un premier temps, les deux appareils FTUV et FTIR ont été calibrés avec un mélange d'ammoniac 100 ppm dans de l'azote, et un mélange 500 ppm de NO et 3,56 ppm de NO₂ dans l'azote (fournisseur Air Liquide).

Le conditionnement du mélange ammoniac 100 ppm est une bouteille B50 (50 L). La quantité demandée était de 100 ppm, le résultat obtenu est de $101,6 \pm 5,4$ ppm d'ammoniac, avec une incertitude relative de $\pm 5\%$ et une stabilité de 12 mois (fournisseur Air Liquide).

Le mélange 500 ppm de NO et 3,56 ppm de NO₂ est fourni par Air Liquide dans une bouteille B50. La quantité demandée était de 500 ppm, le résultat obtenu est de $499,9 \pm 5$ ppm d'ammoniac, avec une incertitude relative de $\pm 1\%$.

L'étalonnage des appareils est réalisé selon la procédure suivante: le gaz étalon est injecté, une fois la mesure stabilisée, la valeur de référence (concentration du gaz) est entrée et enregistrée dans l'appareil de mesure. Afin d'éviter toute dérive de mesure, l'étalonnage a été effectué deux fois par jour.

Les mesures de monoxyde d'azote, de dioxyde d'azote et d'ammoniac, effectuées par les deux appareils ont pu être comparées entre elles. Afin de pouvoir comparer les temps de réponse des appareils de mesure, les signaux des différents analyseurs ont été recalés en fonction du signal de la sonde NOx utilisée comme référence.

4.1. Mesure du monoxyde d'azote

Les mesures de monoxyde d'azote ont été faites sur des points de fonctionnement stabilisés, test au cours duquel des injections d'urée ont été effectuées, cf. *Figure 49*.

Les injections d'urée sont calculées par le coefficient alpha¹³. La quantité d'urée est donc calculée en fonction de la quantité de NOx produite par le moteur. Sur la *Figure 49*, nous observons que la quantité d'urée est en excès car le coefficient alpha est supérieur à 1:

- pour t compris entre 100 et 1000 s alpha est égal à 1,5
- pour t compris entre 1800 et 2500 s, alpha varie entre 6 et 10.

L'urée n'est pas injectée en continu, pour t compris entre 1000 s et 1800s, il n'y a pas d'injection d'urée. L'essai démarre (t<100 s) sans injection d'urée, on peut donc voir un pic de NO. Une fois l'urée injectée (100<t<1000), la quantité de monoxyde d'azote mesurée diminue. On observe que les valeurs de NO sont donc directement impactées par les injections d'urée. Ainsi, la *Figure 49* montre l'efficacité de réduction des NOx. Pour l'injection suivante (1800<t<2500), on observe une diminution de la quantité de NO alors même que l'urée n'a pas encore été injectée (elle est injectée à t=1800 s). Cette diminution brutale de NO est due au fait qu'à 1700 s, l'accélération a été brusquement diminuée, la position de la pédale d'accélérateur passe de 70 à 0% en environ 30 s, voir *Figure 50*. L'accélération diminue donc l'apport en mélange air-carburant diminue et donc la quantité de NO émise diminue.

A t=1200-1400 s, la diminution des émissions de NO peut correspondre à une probable variation dans le régime.

A t=1740 s, l'accélération redémarre, voir *Figure 50*, et donc du NO réapparaît, malgré l'injection d'urée vers 1800 s, indiquant qu'il faut un certain délai à l'ammoniac pour se stocker sur le catalyseur avant de réduire le NO. NO est complètement réduit qu'au bout d'environ 4 minutes. L'efficacité de NOx du système est donc fonction de l'état de stockage de NH₃.

De même, l'efficacité SCR n'atteint pas toujours les 100%, même si les quantités d'urée sont suffisantes. Cela peut dépendre, par ordre d'importance, d'une température trop basse, d'un ratio NO₂/NO en entrée trop élevé ou d'un débit d'air insuffisant.

La comparaison des différents appareils de mesures, le FTIR, le FTUV et l'analyseur multi gaz, qui est notre référence, montre des résultats similaires au niveau des temps de réponse. Par contre, si nous avons un très bon accord entre le FTUV et l'analyseur multi gaz, la concentration mesurée par le FTIR est systématiquement légèrement plus faible.

¹³ $\alpha = [\text{NH}_3]_{\text{injecté}} / [\text{NOx}]$ (rapport en volumique ou en molaire)

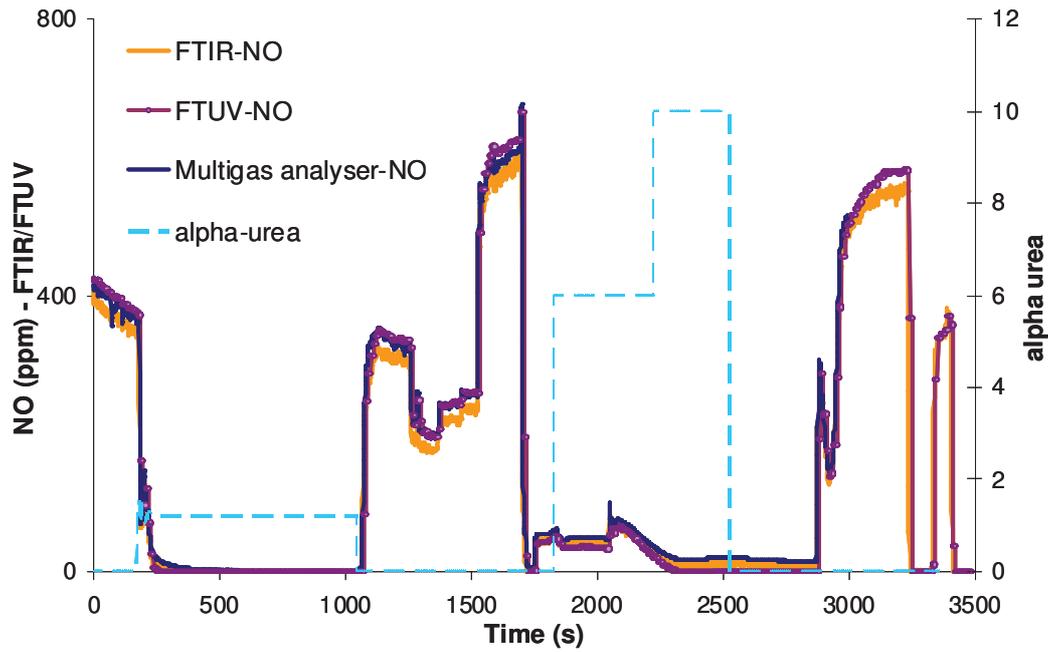


Figure 49 Réponse au monoxyde d'azote des analyseurs FTIR, FTUV et baie brute multi gaz lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique

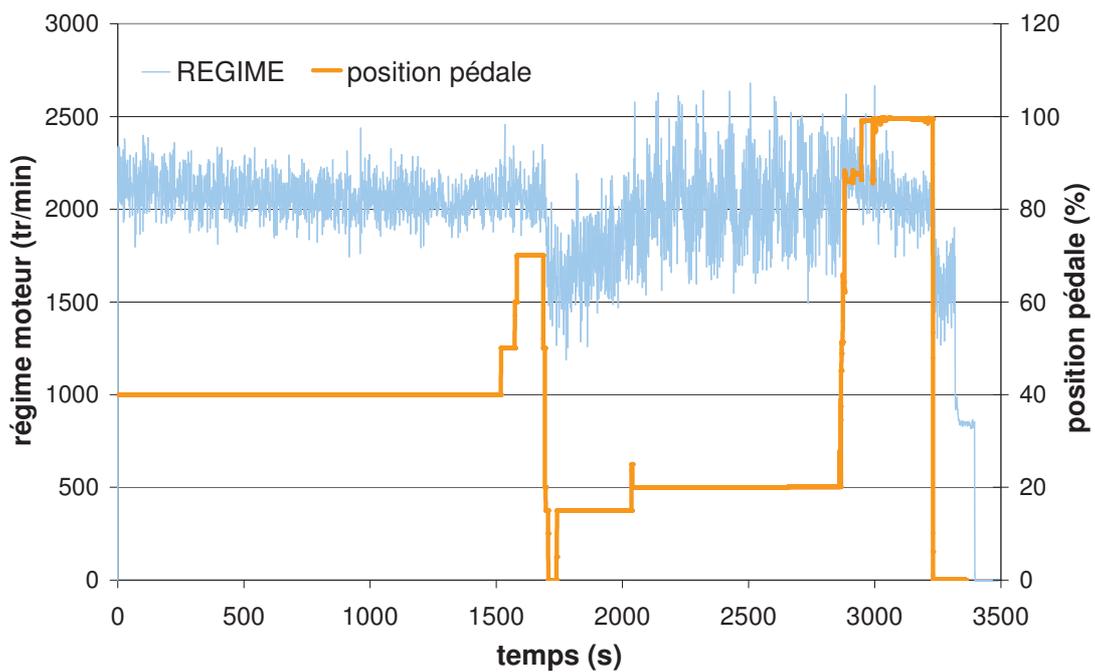


Figure 50 Régime (en tour par minute) et position de la pédale d'accélérateur (en %) en fonction du temps (s) lors d'un test véhicule

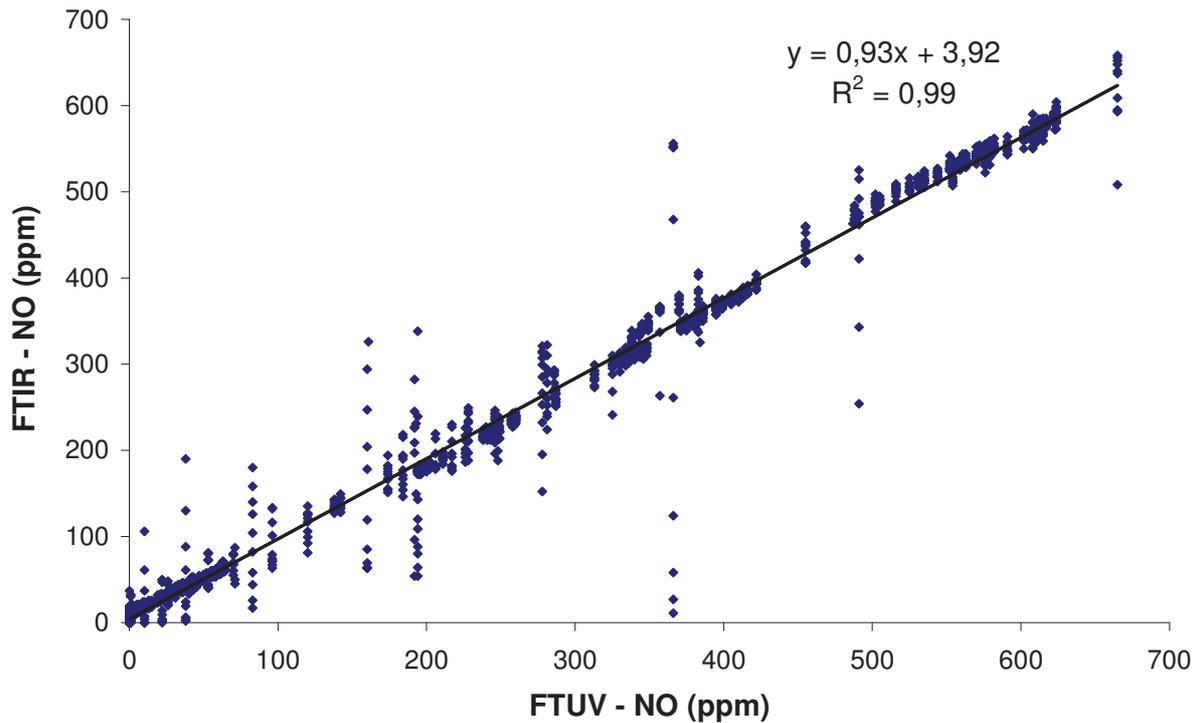


Figure 51 Comparaison des concentrations en NO mesurées par les baies FTIR et FTUV

Toutefois, on s'aperçoit sur la *Figure 51*, que pour la mesure de NO, les réponses de la baie FTIR et de la baie FTUV concordent bien entre elles. En effet, l'indice de corrélation (R^2) présente une valeur proche de 1, valeur qui représente une adéquation correcte. Cependant, quelques points discordants apparaissent surtout côté FTUV, il est possible que la différence entre les modes d'acquisition des deux appareils soit en cause. Le FTUV a une acquisition d'un signal toutes les 10 secondes, alors que le FTIR présente une acquisition d'un signal par seconde. De plus, comme nous l'avons vu précédemment (cf. 3.5), les temps de parcours entre les deux systèmes de prélèvement présentent une différence de 2 secondes qui va impacter sur une parfaite adéquation présentée ici.

4.2. Mesure du dioxyde d'azote

Concernant la mesure du NO_2 , cf. *Figure 52*, on observe que la baie FTIR et la baie brute, servant de référence, présentent beaucoup de similitudes avec tout de même un léger décalage en concentration et en temps de réponse.

La réponse de la baie FTUV par contre présente un grand décalage en concentration avec la réponse de la baie brute. Ce dernier nécessite un facteur correctif de 2,6 pour ajuster la réponse en concentration si on se réfère à la baie brute. La mauvaise quantification est due certainement à l'absence d'un gaz étalon adapté lors de l'étape de calibration du FTUV. Le gaz étalon utilisé contenait un mélange de 500 ppm de NO et de 3,56 ppm de NO_2 . Le NO_2 a donc probablement été calibré sur une plage de concentrations

trop restreinte. Et donc, il est possible que ce manquement à l'étalonnage ajouté à une limite de détection de NO_2 à 30 ppm, ait pu influencer les résultats lors de nos tests.

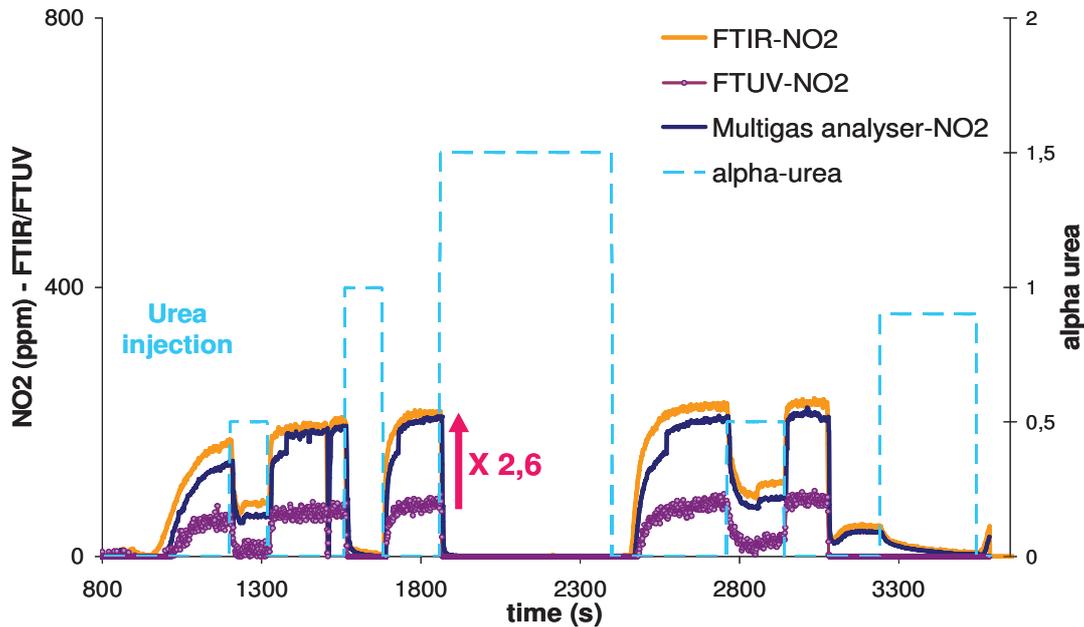


Figure 52 Réponse au dioxyde d'azote des analyseurs FTIR, FTUV et baie brute multi gaz lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique

En conclusion, nous utiliserons le facteur correctif de 2,6 pour la FTUV pour les essais suivants. Nous observons également le bon fonctionnement de la SCR, pour chaque injection d'urée nous notons une quasi-disparition du NO_2 pour des temps entre l'injection et la diminution relativement rapides, de l'ordre de la dizaine de secondes au maximum. Concernant les points d'essais vers 1300 et 2800 secondes, le NO_2 n'a pas complètement disparu car la quantité d'urée injectée est insuffisante pour réduire le NO_2 présent (le rapport alpha est égal à 0,5).

4.3. Mesure de l'ammoniac

Dans des conditions optimales, une molécule d'urée se décompose en deux molécules d'ammoniac par thermolyse et hydrolyse. Ainsi, la mesure de l'ammoniac est un bon indicateur de la dégradation de l'urée injectée en amont du catalyseur.

Afin de mesurer l'ammoniac en sortie du pot d'échappement, et ainsi de comparer la mesure de l'ammoniac des deux analyseurs, nous avons contrairement à un fonctionnement normal, injecté l'urée en excès (coefficient alpha supérieur à 1), provoquant une fuite d'ammoniac appelée dans la littérature: "ammonia slip". La SCR en fonctionnement normal ne se produit pas en excès d'urée.

On peut observer sur la Figure 53, que les deux appareils de mesure présentent une réponse en bon accord pour la mesure de l'ammoniac. Toutefois, la réponse des deux analyseurs présente un écart de

temps de réponse d'environ 1 minute. Le fait que l'on échantillonne à 5 L/mn pour la FTIR et 2 L/mn pour le FTUV et que les lignes de prélèvement n'ont pas la même longueur peut sans doute expliquer les différences. Une minute est un temps relativement important pour régler l'injection d'urée. Ceci souligne donc l'intérêt de la mesure en temps réel pour un meilleur contrôle de la SCR.

On peut s'étonner du temps relativement long pour obtenir un premier signal d'ammoniac sur les analyseurs. En effet, entre une première injection d'urée et l'obtention d'un premier signal il s'écoule environ 16 minutes. Cependant, il faut toutefois rappeler qu'il ne s'agit pas d'un mode de fonctionnement normal de la SCR. En effet, il est important de noter qu'entre l'injection de l'urée et l'obtention du signal, l'ammoniac doit saturer le catalyseur afin que ce dernier puisse laisser échapper de l'ammoniac. Nous avons volontairement surchargé le catalyseur en ammoniac pour l'essai de la *Figure 53* afin de pouvoir le mesurer en sortie de ligne d'échappement. En fonctionnement normal, l'ammoniac stocké réagit avec les NOx dans le catalyseur en quelques secondes après l'injection, comme on a pu le vérifier précédemment lors des mesures de NO et de NO₂. Ce temps d'obtention d'un premier signal de 16 minutes n'est donc pas un souci pour le bon fonctionnement de la SCR.

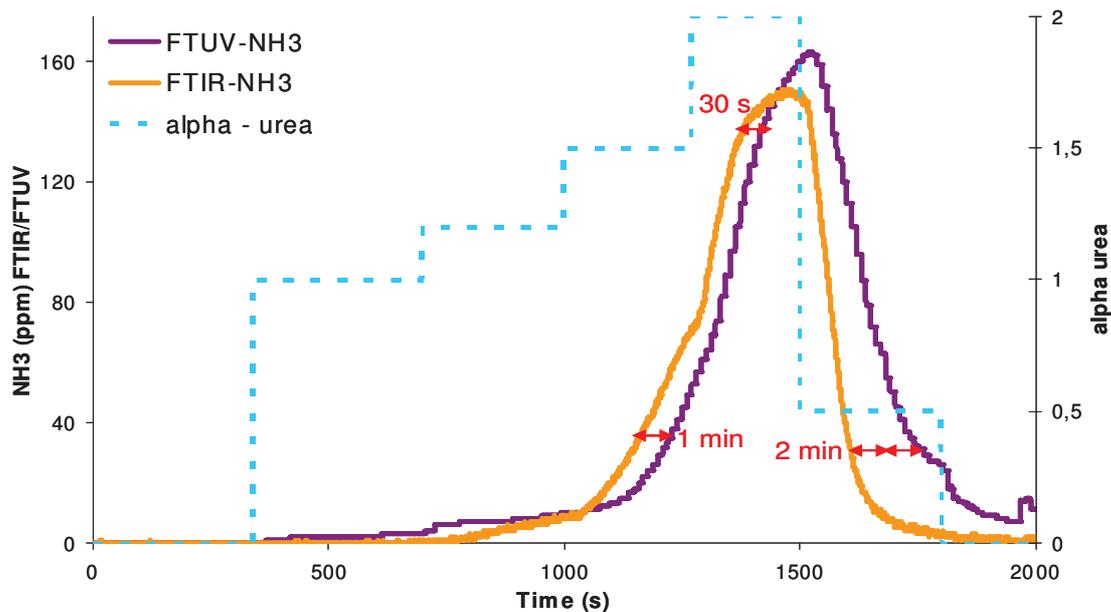


Figure 53 Réponse à l'ammoniac des analyseurs FTIR et FTUV lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en sortie du pot catalytique

Avec le FTIR, nous avons également mesuré l'ammoniac en amont du catalyseur, en prélevant juste après l'injection de l'urée, cf. *Figure 54*.

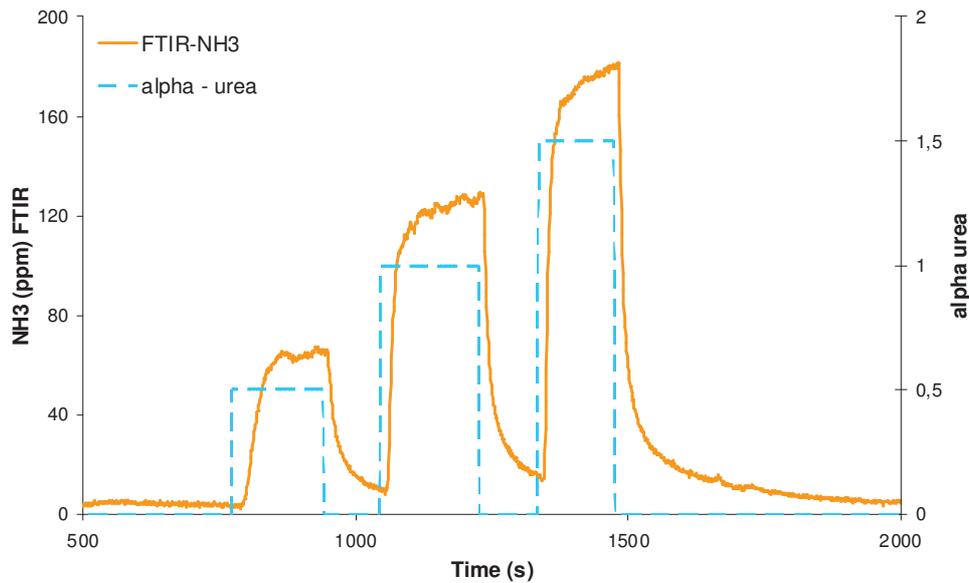


Figure 54 Réponse à l'ammoniac de l'analyseur FTIR lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en amont du catalyseur SCR

Nous avons observé une bonne concordance entre les pics d'ammoniac mesurés et les paliers d'injection d'urée. Cependant, il s'avère que même avec l'analyseur FTIR qui semblait le plus rapide lors des mesures en sortie de pot catalytique, le temps de réponse est de l'ordre de 30 secondes à 1 minute entre l'injection d'urée et le premier signal mesuré. De plus, ce temps de réponse n'est pas constant, 1 minute pour la première injection puis 30 secondes pour les deux injections suivantes. Alors même que la distance entre l'endroit où est injectée l'urée et l'endroit où est collecté le gaz, est très courte, nous observons un temps de réponse conséquent. Ceci montre que probablement la rétention de l'ammoniac dans les lignes de prélèvement est un paramètre très important. En effet, ce temps de réponse ne peut être attribué à la décomposition de l'urée qui est de l'ordre de la seconde (cf. *Chapitre II, Partie 5.1*).

Notre attention doit donc se porter sur l'adsorption de l'ammoniac dans les lignes de prélèvement, surtout si nous avons besoin d'obtenir une réponse en temps réel. Pour limiter la rétention dans les lignes, l'étude de l'architecture de ces lignes, de leurs matériaux et de la température est un point très important qui sera abordé dans le chapitre IV. Il est à noter que dans nos études, nous avons utilisé des lignes de prélèvement commerciales. De plus, la différence de système de prélèvement entre la FTUV et la FTIR sera étudiée par la suite au cours du chapitre V, par la modélisation de ces lignes.

4.4. Mesure des autres composés azotés issus de la dégradation de l'urée

4.4.1. Mesure de l'acide isocyanique (HNCO)

Les résultats pour l'acide isocyanique ont été obtenus en plaçant le prélèvement de la baie FTIR en amont du catalyseur, cf. *Figure 55*.

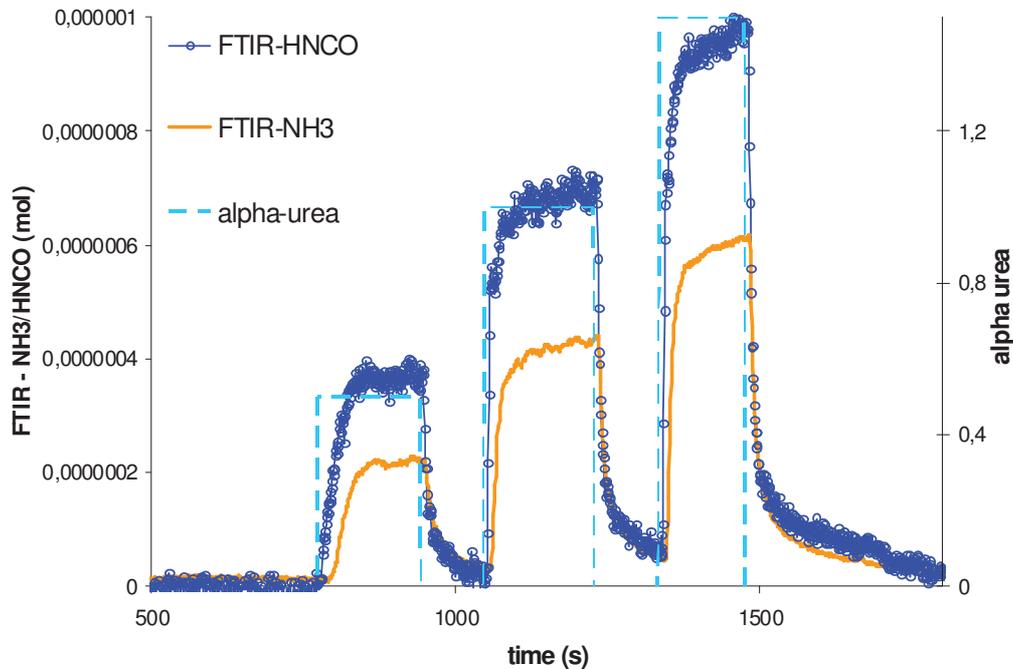


Figure 55 Réponse à l'ammoniac et à l'acide isocyanique de l'analyseur FTIR lors d'un test véhicule, le prélèvement étant positionné en amont du catalyseur SCR

Les réponses de la baie FTIR à l'acide isocyanique et à l'ammoniac sont bien synchrones avec les paliers d'injection d'urée ce qui confirme que la baie FTIR permet de suivre la décomposition de l'urée de manière satisfaisante. Cependant, l'étalonnage de HNCO n'ayant pas pu être effectué, faute de gaz étalon commercialisé, on se base sur une calibration d'usine. Ainsi, la question de la précision de la quantification de ce composé se pose. C'est pourquoi, les réponses de l'acide isocyanique et de l'ammoniac ont été superposées. On observe que la quantité en mole de HNCO est environ le double de celle du NH₃. Or, selon les réactions de décomposition de l'urée¹⁴, on devrait obtenir un rapport d'une mole d'ammoniac pour une mole d'acide isocyanique, voire une quantité d'ammoniac supérieure à celle de l'acide isocyanique.

En effet, la réaction de thermolyse d'une mole d'urée, qui s'établit en phase gazeuse, conduit à la formation d'une mole d'acide isocyanique et d'une mole d'ammoniac. Puis, l'hydrolyse d'une mole

¹⁴ Réaction de thermolyse (décomposition par chaleur) : $(NH_2)_2CO(g) \xrightarrow{\geq 133^\circ C} NH_3(g) + HNCO(g)$

Réaction d'hydrolyse (décomposition dans l'eau) : $HNCO + H_2O \xrightarrow{\geq 180^\circ C} NH_3 + CO_2$

d'acide isocyanique conduit à la formation d'une mole d'ammoniac et d'une mole de dioxyde de carbone

Ainsi, la quantité d'ammoniac devrait être supérieure à celle de l'acide isocyanique. Mais contre toute attente, la quantité d'acide isocyanique mesurée est le double de celle de l'ammoniac. Ainsi, nous pouvons relever un problème de quantification de l'acide isocyanique. Dans nos conditions d'utilisation, la baie FTIR peut apporter des informations quant à la présence d'acide isocyanique mais avec une quantification moins précise. En effet, il est très difficile d'obtenir un résultat précis sachant que cette baie est fournie avec une calibration d'usine et qu'un étalonnage dans nos laboratoires (IFPEN Solaize) est hors de portée en considération la toxicité de l'acide isocyanique (HNCO)

Pour un point de fonctionnement du moteur différent (cf. *Figure 56*), on observe qu'avec un même taux d'urée injectée, la réponse du FTIR au HNCO est encore obtenue avec un facteur 2 par rapport au signal de l'ammoniac, comme on peut le voir à partir du temps 2000 secondes.

Nous avons utilisés deux points de fonctionnement moteur afin d'obtenir des températures différentes à l'intérieur de l'échappement:

- de 0 à 2000 secondes, 2000 tours/min et 40% pédale (couple à 162 Nm)
- à partir de 2000 secondes, 2000 tours/min et 20% pédale (couple à 61,3 Nm)

Ce basculement de point de fonctionnement moteur entraîne la modification de la température des gaz en sortie moteur, ainsi que du débit d'air et des NOx en sortie moteur. Ce changement de point de fonctionnement implique que le moteur produise moins de NOx, que la "control box" injecte moins d'urée et que l'on observe moins de NH₃. Par contre le rapport NH₃/HNCO semble rester le même (il est de 1/2).

La décomposition de l'urée est bien mise en évidence par les mesures NH₃ et HNCO. La baie FTIR permet donc des mesures de décomposition de l'urée qualitativement fiables pour HNCO et NH₃ et quantitativement fiable uniquement pour NH₃ (compte tenu du non étalonnage).

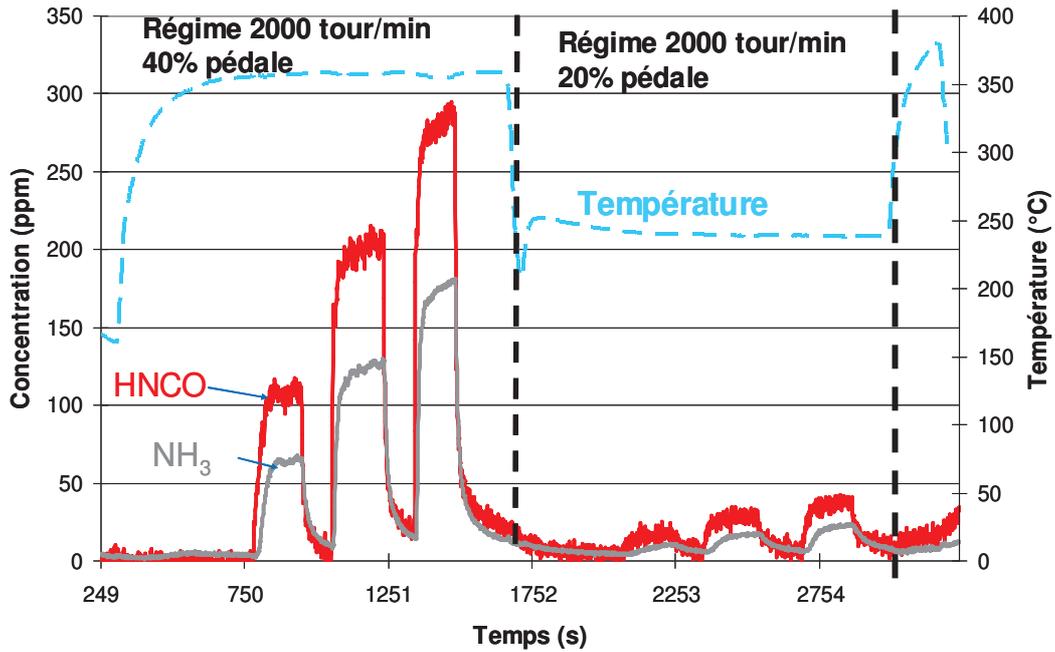


Figure 56 A gauche: réponse en fonction du temps de l'analyseur FTIR à l'acide isocyanique et à l'ammoniac, en amont du catalyseur SCR, et à droite: température des gaz d'échappement en fonction du temps

Pour expliquer la quantification du H₂NCO par rapport à NH₃, on a ajouté au graphe la courbe de la concentration en ammoniac théorique si toute l'urée injectée se décomposait (cf. Figure 57). Les données sont calculées à partir des valeurs du rapport α et à partir des valeurs de NO_x mesurées par la sonde à NO_x, positionnée en amont.

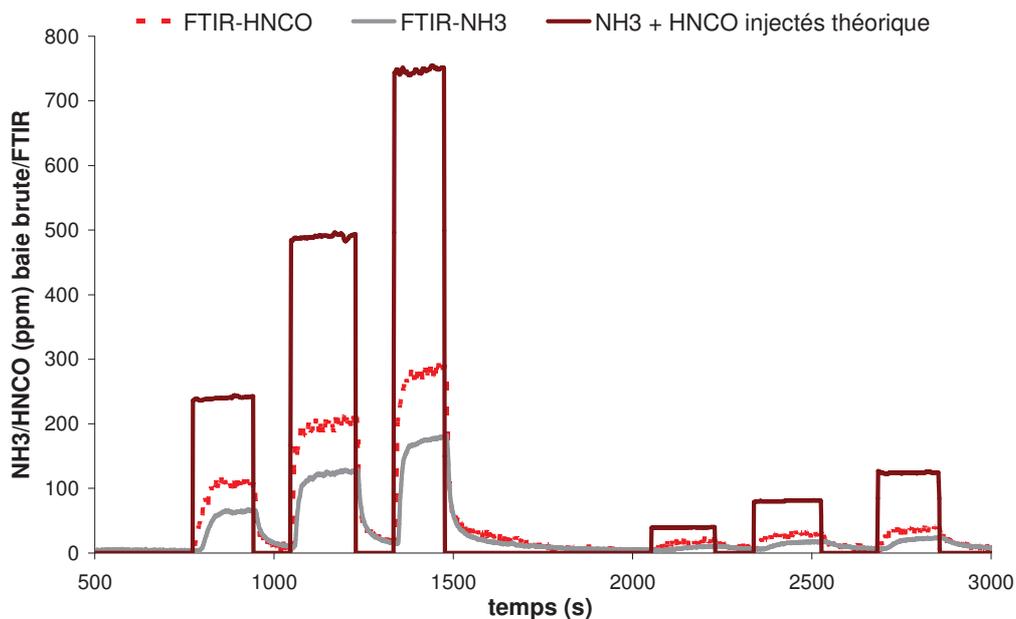


Figure 57 Réponse de l'analyseur FTIR l'acide isocyanique H₂NCO et à l'ammoniac, lors du test véhicule n°6 en amont du catalyseur SCR, et valeur calculée de NH₃+H₂NCO injectés théoriquement

On s'aperçoit que la décomposition de l'urée en ammoniac et en acide isocyanique ne se fait que de manière partielle. En effet, si l'on additionne les courbes mesurées de HNCO et de NH₃ et que l'on compare à celle de NH₃+HNCO injecté théoriquement, il existe une différence. Donc les quantités mesurées ne correspondent pas à celles attendues.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous nous sommes penchés sur les phénomènes chimiques existants dans cette partie de la ligne. Théoriquement, en amont du catalyseur, le seul phénomène existant en phase gazeuse est la thermolyse (lorsque l'urée se décompose en HCNO et NH₃). Si la thermolyse était complète, elle conduirait à 50% de l'ammoniac attendu. Dans notre cas, on s'aperçoit que la thermolyse n'est certainement pas complète car l'ammoniac mesuré ne correspond pas à l'ammoniac attendu, et donc il doit sûrement exister encore de l'urée non décomposée à ce stade qui ne peut pas être détectée par les analyseurs.

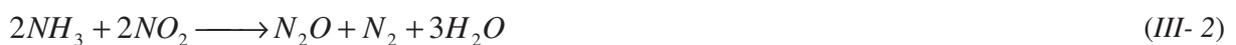
De plus, il ne s'agit pas non plus d'une erreur de calcul provenant de la sonde à NO_x, car nous savons que celle-ci mesure bien le NO+NO₂. Et dans l'équation *Eq. III- 1*, servant au calcul de NH₃+HNCO injectés théoriquement, nous prenons bien en compte la quantité de NO_x.

Cependant, on n'a aucune information pouvant expliquer la quantification du HNCO par rapport au NH₃. On s'aperçoit que ce problème de quantification est dû principalement à l'analyseur puisque l'on retrouve le même facteur entre les deux courbes quelque soit le point de fonctionnement moteur.

Le phénomène pourrait s'expliquer par la rétention de NH₃ dans les lignes de prélèvement ou par un problème de différentiation entre HNCO et NH₃ par la FTIR. En effet, il semblerait que les spectres de NH₃ et HNCO se superposent en partie [65], rendant une mesure quantitative difficile d'autant que nous n'avons aucune mesure de référence qui pourrait certifier la mesure.

4.4.2. Mesure du protoxyde d'azote (N₂O)

Le prélèvement en amont du catalyseur a permis d'observer un signal de protoxyde d'azote mesuré par la baie FTIR (cf. *Figure 58*). Une corrélation entre paliers d'urée et signal de protoxyde d'azote est observée. De nombreuses réactions de formation du protoxyde d'azote à partir de l'ammoniac existent et peuvent expliquer la présence de ce composé en amont du catalyseur SCR, par exemple provenant des réactions ci-après:



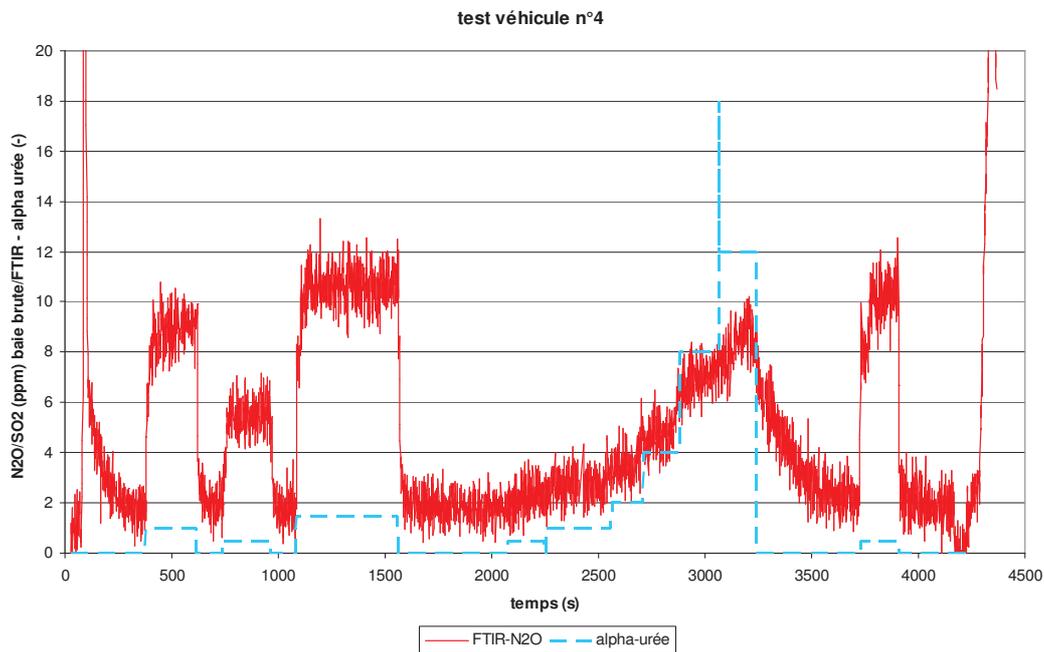


Figure 58 Réponse de l'analyseur FTIR au N_2O en fonction du temps, en amont du catalyseur SCR

Cependant, encore une fois, nous n'avons aucune mesure de référence qui pourrait certifier que la quantité mesurée est bien exacte.

4.5. Mesure en cycle NMVEG

Le but des essais NMVEG est d'observer les capacités d'analyse des appareils sur un cycle normalisé, sur des points de fonctionnement transitoires. Nous avons ainsi pu obtenir les températures et les pressions lors d'un cycle NMVEG.

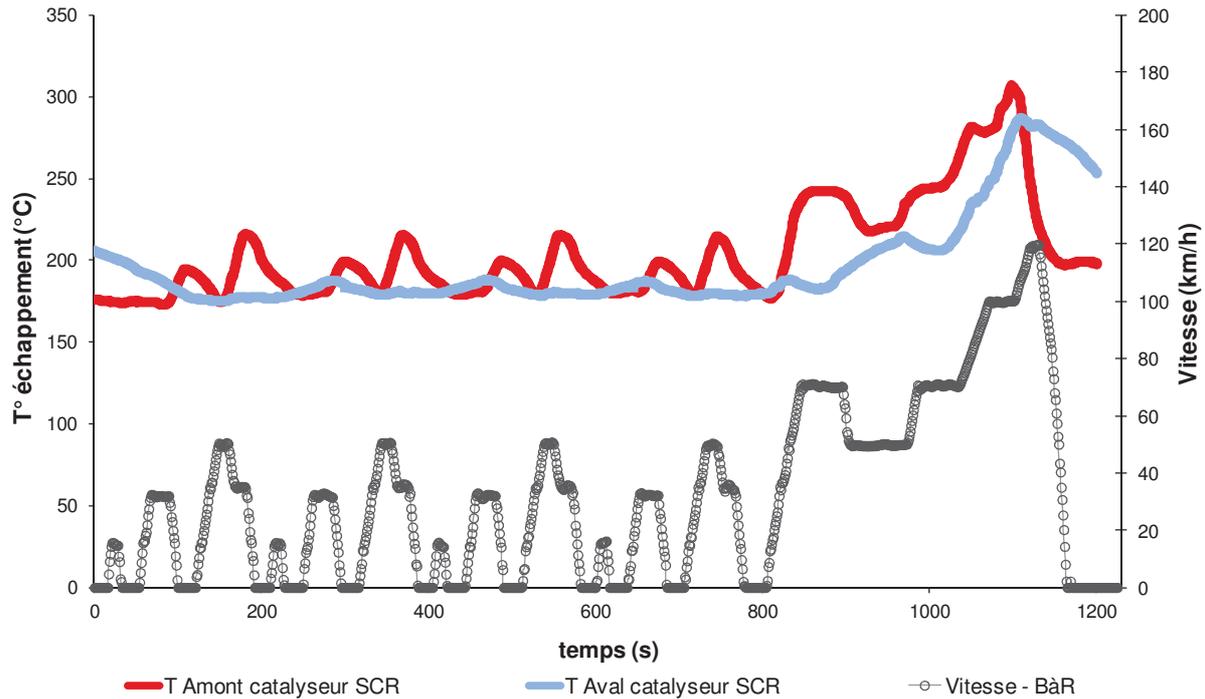


Figure 59 Variations de température et de vitesse au cours d'un essai NMVEG

Les températures en amont et en aval varient d'environ 160 à 350°C. Les cycles faisant varier globalement les mêmes paramètres de régime et de couple (excepté l'injection d'urée), les variations de température et de pression de la Figure 59 sont considérées comme applicables aux autres cycles NMVEG effectués.

4.5.1. Mesure de l'ammoniac sur cycle NMVEG

Les prélèvements ont été réalisés en aval du système SCR. Lors de 1^{er} test, NMVEG n°1 (cf. Figure 60), les analyseurs n'auraient pas du mesurer de concentration en ammoniac car cet essai ne comportait pas d'injection d'urée. Toutefois, les deux analyseurs enregistrent des faibles concentrations qui diffèrent d'environ 10 à 15 ppm selon l'analyseur. Il est à noter que la précision de mesure (selon les données du constructeur) est différente selon les appareils utilisés.

Pour la baie FTIR la gamme de mesure de NH₃ se situe entre 0 et 1000 ppm, avec 1% d'erreur relative sur la pleine échelle (soit 10 ppm). Pour la baie FTUV, la gamme de mesure de l'ammoniac se situe entre 0 et 100 ppm, avec une limite de détection de 0,2 ppm, et une erreur relative de 0,5 ppm pour 100 ppm.

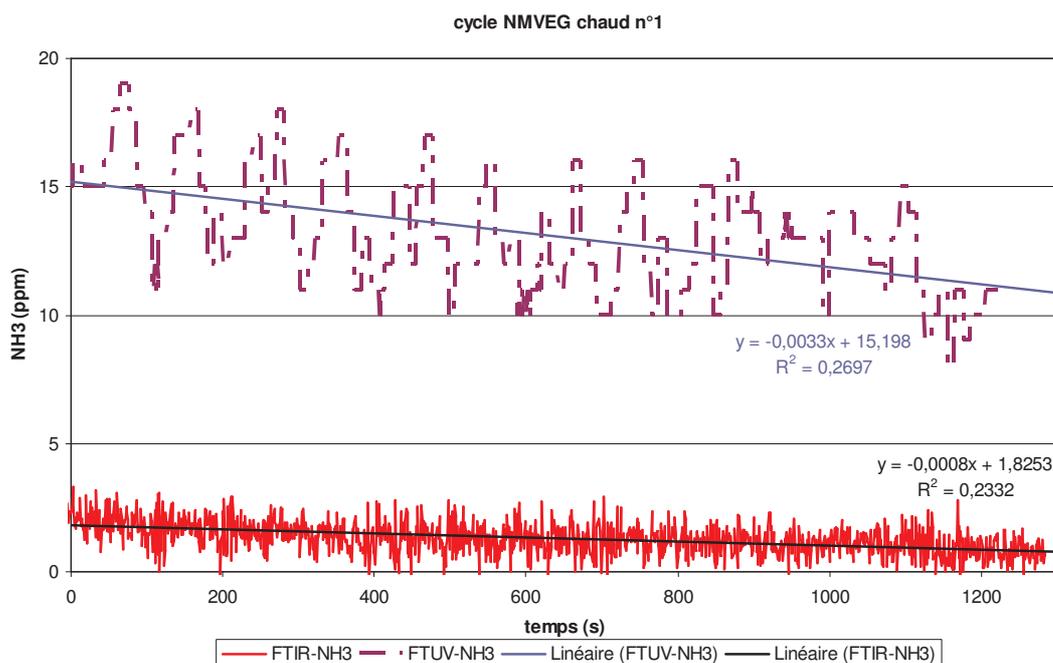


Figure 60 Concentrations en ammoniac mesurées par les baies FTIR et FTUV disposées en sortie de pot d'échappement au cours du cycle NMVEG n°1

La baie FTUV ne semble pas mesurer correctement l'ammoniac, elle mesure entre 15 et 10 ppm de NH₃, alors que pour cet essai, l'absence d'urée rend très peu probable la présence d'une telle quantité d'ammoniac. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'un problème d'étalonnage car en observant l'essai NMVEG n°3, qui a été précédé d'un étalonnage également, on peut écarter la piste de l'étalonnage défectueux.

Il est probable que l'ammoniac observé provienne d'une désorption de NH₃ lui-même absorbé pendant des essais précédents dans les lignes de prélèvement. On observe en effet que le signal de la baie FTUV décroît lentement en fonction du temps, ainsi que celui du FTIR dans de plus faibles proportions, décroissance qui semble refléter un phénomène de désorption très lent.

D'après le constructeur, l'incertitude de la baie FTUV est de 0,5 ppm pour 100 ppm. De plus, d'après nos expériences (cf. Chapitre IV, 2.4.2), l'erreur sur les mesures d'ammoniac étalon calculées avec la baie FTUV pour une ligne inox de 3 m chauffée à 190°C serait de 6%. Les incertitudes de mesure côté constructeur ($\pm 1,0\%$ d'erreur sur la pleine échelle) et côté expérimental ne semblent pas expliquer la différence que l'on observe entre les deux courbes.

De même pour l'essai NMVEG n°3 sans injection d'urée (cf. Figure 61), les courbes présentent les mêmes tendances que pour l'essai précédent, avec également un écart entre les valeurs données par les deux analyseurs d'environ 15 à 20 ppm. Soit un écart plus important que pour l'essai NMVEG n°1. L'essai NMVEG n°2 comporte une injection d'urée avant le cycle et pendant le cycle (alpha urée=0.9).

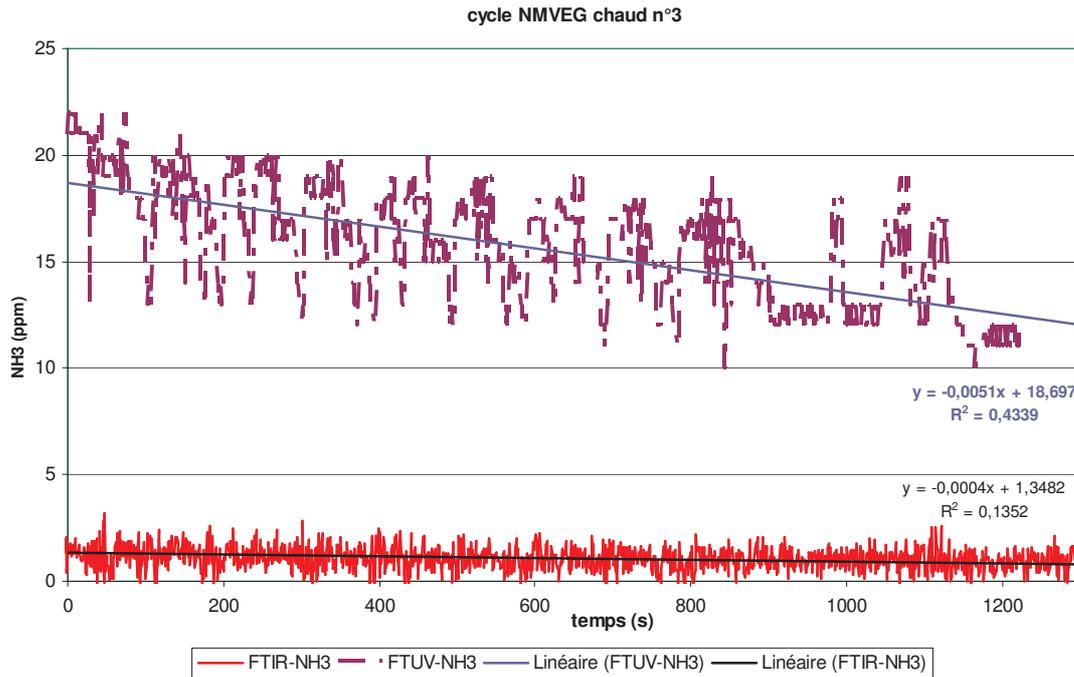


Figure 61 Concentrations en ammoniac mesurées par les baies FTIR et FTUV disposées en sortie de pot d'échappement au cours du cycle NMVEG n°3

Au cours du cycle NMVEG n°2, cf. Figure 62, on observe que la quantité d'urée injectée à partir du début du cycle ($\alpha=0.9$), qui se transforme bien en ammoniac car la baie FTIR disposée en amont du catalyseur mesure de l'ammoniac (environ 70 ppm). De plus, l'ammoniac est bien consommé par le processus SCR comme l'indique la baie FTUV située en aval du catalyseur. Dans ce cas, les 10 ppm résiduels correspondent au décalage observé sur la ligne de base de la baie FTUV (cf. Figure 60), au cours du test NMVEG n°1 qui ne comportait pas d'injection d'ammoniac.

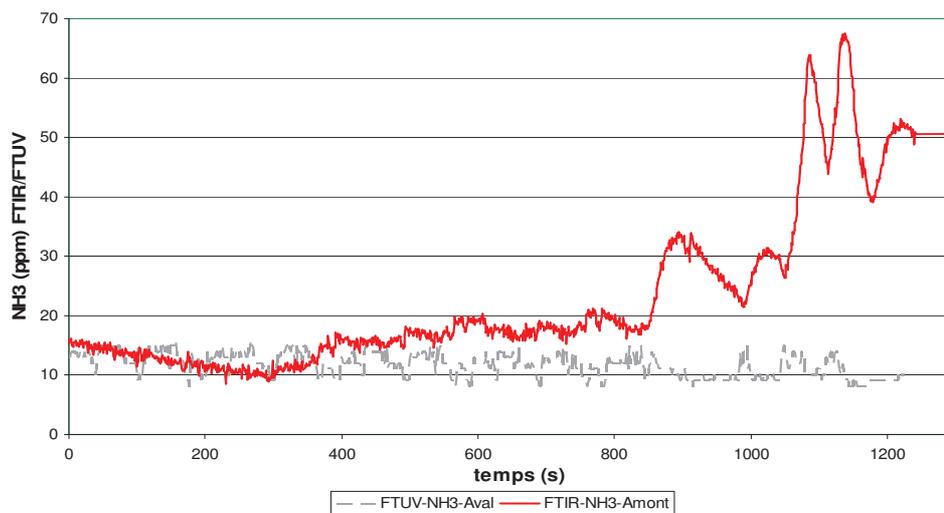


Figure 62 Évolution de la concentration d'ammoniac en ppm, mesurée par les baies FTIR et FTUV respectivement en amont et en aval, au cours du cycle NMVEG n°2

Il semble que la ligne de prélèvement retienne l'ammoniac et le désorbe peu à peu. Cette hypothèse sera approfondie dans les chapitres suivants (cf. Chapitres IV et V). Nous allons essayer de résoudre ce problème par l'observation du comportement d'une ligne soumise à une injection d'ammoniac et étudier sa rétention au cours d'essais expérimentaux. Enfin, par la modélisation de cette ligne nous allons pouvoir reconstituer le système de prélèvement dans sa totalité et enfin pouvoir prédire le comportement d'un tel système soumis à une injection d'ammoniac.

4.5.2. Mesure de l'acide isocyanique sur cycle NMVEG

Sur la *Figure 63*, nous observons l'évolution des concentrations de HNCO et NH₃ au cours du cycle NMVEG avec injection d'urée. Il existe un rapport d'environ 2 entre les concentrations de HNCO et de NH₃, de même que lors des essais précédents en points stabilisés. De plus, nous observons que le rapport entre ces deux composés est conservé quel que soit le point de fonctionnement moteur. Ainsi, les résultats obtenus sur cycle NMVEG confortent nos observations sur fonctionnement du moteur en points stabilisés.

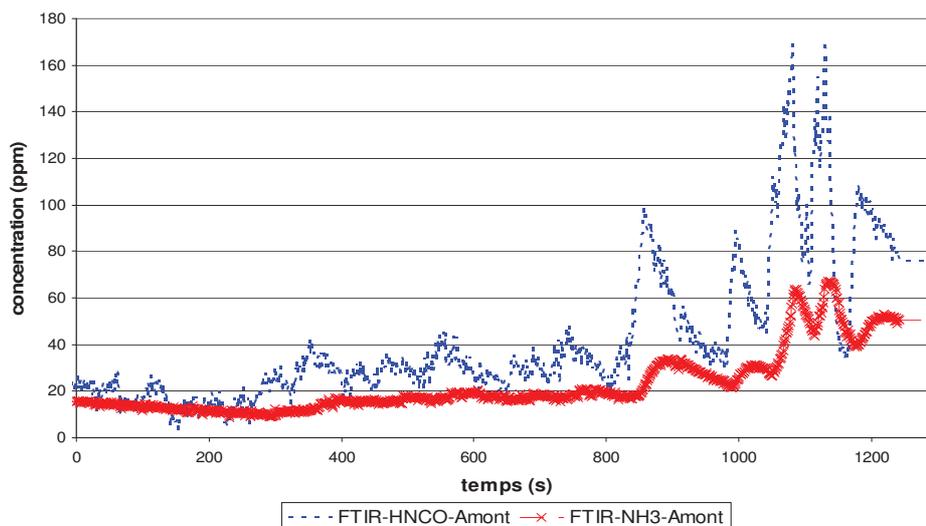


Figure 63 Évolution de la concentration d'ammoniac et d'acide isocyanique (ppm) au cours du cycle NMVEG n°2

5. Conclusion

Les essais véhicule nous ont permis d'observer les performances des différents appareils d'analyse. Nous avons pu observer d'excellents résultats pour la baie FTIR et la baie FTUV, en accord avec les résultats de la baie brute, sauf pour la mesure de NO₂ avec le FTUV. La baie FTIR a pu nous apporter des informations supplémentaires sur les produits de décomposition de l'urée (HNCO, N₂O...) avec un temps de réponse suffisamment court pour suivre l'émission des polluants sur un cycle d'homologation

européen de type NMVEG. Cependant, la quantification de ces produits reste un souci. La baie FTUV présente quant à elle l'avantage d'être une technique très fiable est peu onéreuse.

Nous avons également observé une rétention conséquente de l'ammoniac à l'intérieur des lignes de prélèvement dont nous ignorions complètement l'existence et qui peut engendrer des difficultés pour mesurer l'ammoniac précisément pour calibrer la SCR. Le système de prélèvement revêt une grande importance si nous souhaitons minimiser le temps de réponse. Afin d'optimiser la technologie SCR à l'urée, il est nécessaire de pouvoir mesurer les polluants et les produits de dégradation de l'urée en temps réel de façon à être compatible avec une mesure sur un cycle normalisé de type NMVEG. C'est pourquoi, dans la suite des expérimentations, nous orienterons notre étude sur la mesure de l'ammoniac et l'étude de sa rétention.

Ce chapitre a permis de poser certains problèmes et de dégager des pistes de recherche qui vont pouvoir être explorées dans la suite de ce manuscrit. Tous les questionnements convergeant vers le prélèvement, notre idée est d'effectuer des tests avec des gaz étalons qui vont nous permettre de déterminer les erreurs de mesure des analyseurs et de définir les facteurs déterminants pour la rétention de produit. Par la suite, la partie modélisation va nous être utile pour créer un modèle représentatif de nos systèmes de prélèvement et de pouvoir comprendre le résultat de nos analyses.

CHAPITRE IV.

Adsorption de l'ammoniac

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les résultats de mesures de gaz étalon dans les lignes de prélèvement déjà utilisées au cours des essais précédents (cf. Chapitre III). Une première campagne d'essai avec la baie FTIR nous permet de mettre en évidence une adsorption d'ammoniac lors de la première injection de produit. De plus, la longueur de la ligne de prélèvement est directement corrélée au temps de réponse de l'appareil de mesure. Nous constatons également que l'ammoniac est le gaz qui s'adsorbe le plus dans les lignes parmi d'autres gaz tels que NO-NO₂, SO₂, CO, C₂H₆ et CH₄. La campagne d'essai avec la baie FTUV nous permet de confirmer certains résultats obtenus lors des essais avec la baie FTIR. Et de plus, elle nous permet de comparer des systèmes de prélèvement existant sur le marché afin de déterminer le plus performant, c'est à dire celui qui adsorbe le moins. Au cours de ces essais, deux lignes inox et PTFE, chauffées à différentes températures sont comparées. Ainsi, afin de faire évoluer le prélèvement dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel équipé d'un catalyseur SCR, nous devons analyser ce phénomène et trouver un moyen de prélèvement le plus adéquat possible.

1. Introduction

Les essais sur banc à rouleau présentés dans le chapitre III, avaient pour objectif de comparer différents systèmes adaptés à la mesure des gaz d'échappement du véhicule, une baie FTUV (Tethys Instrument), et une baie FTIR (Horiba). La comparaison concernait la mesure de composés azotés issus de la dégradation de l'urée utilisée en SCR et notamment l'analyse des composés suivants: NH_3 , NO et NO_2 . Lors de ces essais, nous avons mis en évidence l'existence d'un phénomène de rétention de l'ammoniac dans les lignes de prélèvement.

Le chapitre IV présente l'étude de l'adsorption dans le système de prélèvement de type canne chauffée généralement utilisé pour la mesure de polluants au banc à rouleau. Afin de s'affranchir de la variabilité du moteur, des injections de gaz étalons ont été réalisées pour caractériser les deux méthodes de mesures (FTIR et FTUV).

Ces tests ont consisté à injecter un gaz étalon par impulsions (ou paliers), en alternance avec de l'azote, en entrée de ligne de prélèvement, afin de quantifier les temps de réponse des analyseurs. Comme nous avons vu au chapitre précédent que le phénomène d'adsorption variait en fonction de la nature du gaz et de la ligne de prélèvement, nous avons testé différents gaz et différentes caractéristiques de ligne : longueur, température et matériau constitutif.

L'objectif de ces essais est de quantifier l'impact des phénomènes d'adsorption, et d'évaluer l'influence des différents paramètres mis en jeu.

2. Essais d'adsorption sur les lignes de prélèvement

2.1. Présentation

Les essais d'adsorption consistent à injecter un gaz étalon par impulsion à l'intérieur d'une ligne de prélèvement chauffée, en alternance avec de l'azote, et de comparer la réponse des analyseurs.

Les lignes chauffées existants sont constituées de PTFE ou d'inox. Elles sont régulées en température (de 40°C à 190°C) grâce à un coffret d'alimentation (220-240 V) portable. Selon les procédures normalisées sur banc moteur et banc à rouleau, elles doivent être chauffées à 190°C pour éviter la condensation des gaz d'échappement.

Pour la mesure de l'ammoniac, différents systèmes de prélèvement existent, mais aucun n'a été réglementé. La société Horiba recommandait (à l'époque des essais), pour sa baie d'analyse dédiée à l'ammoniac, une température de 113°C , alors qu'AVL préconise une température de 190°C . Nous

avons souhaité en savoir plus et c'est pourquoi nous avons effectué des variations de température de 40°C jusqu'à 190°C, pour obtenir un panel plus large en termes de variation de températures.

2.2. Méthodologie

Les différents gaz testés sont: NH_3 , NO-NO_2 , SO_2 , et des mélanges de gaz contenant CO , C_2H_6 et CH_4 . L'azote pur provenant du rack d'azote (fournisseur Air Liquide) alimente en temps normal le laboratoire. Il sert de gaz inerte permettant d'évacuer le gaz étalon testé entre les injections et de purger les lignes en fin d'expérience. Les bouteilles de gaz étalon (ammoniac et monoxyde d'azote), et l'alimentation en azote sont connectés à la canne chauffée via des tubes en PTFE. Une vanne trois voies permutable en mode manuel a été installée pour permettre d'effectuer les injections alternées entre gaz à tester et gaz inerte (azote) (cf. *Figure 64*).

L'objectif de ces tests était de comparer différents matériaux constituant les lignes de prélèvement ainsi que d'évaluer l'impact de la température, et de la longueur, afin de sélectionner le meilleur système pour minimiser l'adsorption de l'ammoniac. Des tests à différents débits ont également été effectués pour observer l'impact du débit sur le temps de réponse.

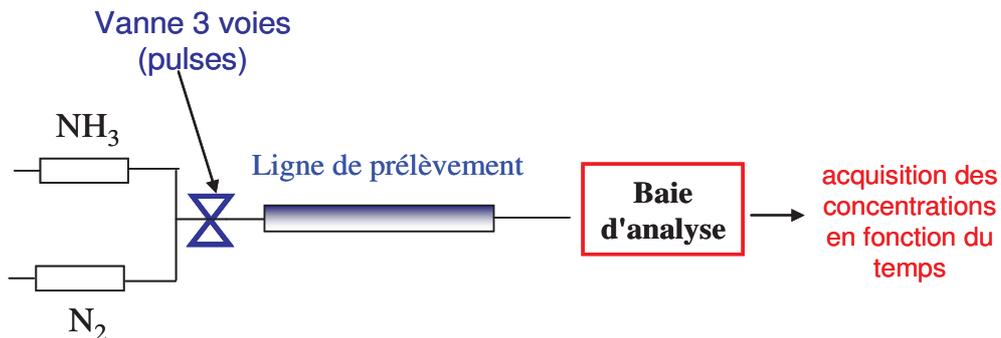


Figure 64 Schéma de l'installation des tests d'adsorption

La méthode d'injection est la suivante: lors d'un essai, nous avons effectué des injections de gaz étalon en entrée de ligne de prélèvement. L'injection du gaz étalon testé se fait sur une durée de 1 ou 2 minutes (selon l'essai) en alternance avec l'injection d'azote pur, pendant 1 ou 2 minutes également. L'alternance des injections azote/étalon est effectuée de 3 à 10 fois de suite, selon les tests, afin d'obtenir 3 à 10 paliers d'ammoniac sur 1 ou 2 minutes. L'essai débute toujours par l'injection d'azote pour purger la ligne, suivie par celle du gaz étalon. La *Figure 65* représente les injections d'ammoniac en fonction du temps.

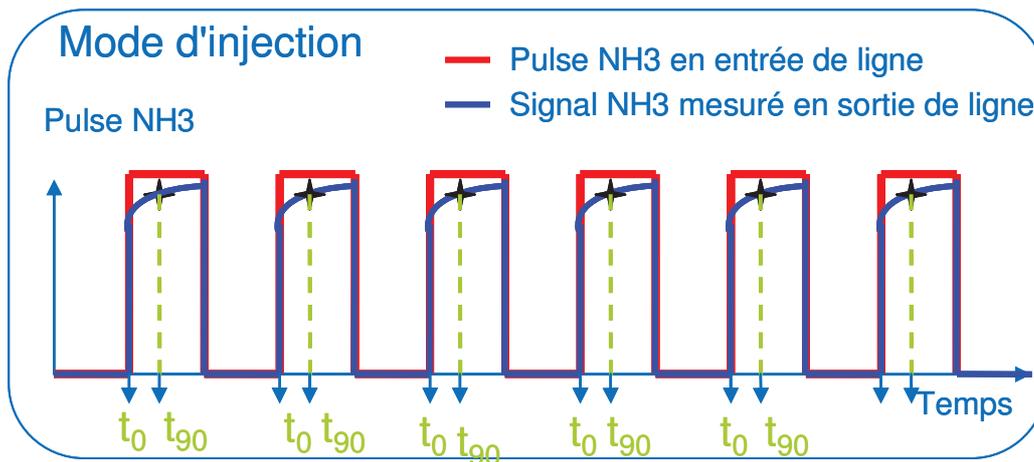


Figure 65 Injection des gaz étalon à l'intérieur de la ligne de prélèvement, utilisée au cours des tests d'adsorption, (ici injection d'ammoniac).

Le temps de réponse de chaque injection est calculé en effectuant la différence entre t_0 , début de l'injection du gaz étalon, et t_{90} , temps de réponse de l'analyseur à 90% de la concentration du gaz étalon: $T_{réponse} = t_{90} - t_0$.

Le temps de réponse est en fait constitué du temps de transfert dans la ligne de prélèvement, du temps de rétention du produit dans la ligne et du temps de réponse de l'analyseur entre l'arrivée des molécules dans la cellule de mesure et le traitement des données:

$$\underline{\text{Temps de réponse}} = T_{\text{transfert}} + T_{\text{rétention}} + T_{\text{réponse analyseur}}$$

Les gaz étalons suivants ont été utilisés :

- 1) Ammoniac 100 ppm pour les essais FTIR. La concentration demandée était de 100 ppm, la concentration finale de $98,4 \pm 5$ ppm d'ammoniac.
- 2) Ammoniac 100 ppm pour les essais FTUV. La concentration demandée était de 100 ppm, la concentration livrée de $101,6 \pm 5$ ppm d'ammoniac.
- 3) Ammoniac 900 ppm. La concentration commandée était de 900 ppm, pour une concentration livrée de $901,5 \pm 42$ ppm d'ammoniac.

Les concentrations de trois gaz étalon précédents sont certifiées avec une incertitude relative de $\pm 5\%$ et une stabilité de 12 mois (fournisseur Air Liquide). Le conditionnement de chaque gaz est une bouteille B50 (50L).

- 4) Le mélange 90 ppm de NO et 2 ppm de NO₂, utilisé lors des essais avec la baie FTUV, est fourni par Air Liquide dans une bouteille B50. La quantité demandée était de 90 ppm, le résultat obtenu est de $91,05 \pm 0,91$ ppm d'ammoniac, avec une incertitude relative de $\pm 1\%$.
- 5) Le mélange 500 ppm de NO et 3,56 ppm de NO₂, utilisé pour les essais sur la baie FTIR, est fourni par Air Liquide dans une bouteille B50. La quantité demandée était de 500 ppm, le résultat obtenu est de $499,9 \pm 5$ ppm d'ammoniac, avec une incertitude relative de $\pm 1\%$.
- 6) L'azote utilisé pour purger les lignes, impuretés maximales: 3 ppm H₂O, 2 ppm O₂, 0,5 ppm CnHn, fournisseur Air Liquide.
- 7) SO₂ étalon, fournisseur Praxair. Concentration demandée = 45 ppm, résultat 44,9, incertitude relative $\pm 5\%$, stabilité 36 mois, conditionnement B50.
- 8) Mélange 1, fournisseur Air Products. Incertitudes relatives: N₂ 79% $\pm 0,5\%$, O₂ 21% $\pm 0,1\%$, C₂H₆ 200 ppm $\pm 1\%$, conditionnement B20.
- 9) Mélange 4, fournisseur Air Products. Incertitudes relatives: N₂ 86% $\pm 0,1\%$, O₂ 9% $\pm 0,1\%$, CO₂ 4.5% $\pm 0,1\%$, CO 900 ppm $\pm 0,5\%$, C₃H₈ 90 ppm $\pm 0,5\%$, conditionnement B50.
- 10) Mélange 3, fournisseur Air Liquide: Incertitudes relatives: O₂ 20% $\pm 0,5\%$, CH₄ 89,96 ppm $\pm 1\%$. Conditionnement B50. Le mélange est dilué dans l'azote, le pourcentage est non renseigné.

L'évacuation des gaz en sortie de l'analyseur s'effectue via l'évacuation des sorbonnes du laboratoire. L'ammoniac étant un gaz toxique, toute l'expérience a été sécurisée en la plaçant sous un système d'aspiration mobile appartenant au laboratoire.

3. Essais sur la baie FTIR

Lors des essais avec la baie FTIR, nous avons souhaité tester tout le système de prélèvement. Ainsi, nous avons utilisé différents éléments du système de prélèvement mis bout à bout, tels que des lignes différentes et un préfiltre. Dans un premier temps seul l'ammoniac est utilisé et sept essais ont été effectués. Par la suite une comparaison des temps de réponse a été effectuée à l'aide d'autres gaz étalons et de mélanges.

L'alternance des injections azote/étalon est effectuée dans le cas des essais sur la baie FTIR 10 fois afin d'obtenir 10 paliers d'ammoniac de 1 minute. Les températures des lignes de prélèvement ont été fixées selon la température recommandée par le constructeur de ligne chauffée Horiba: 113°C.

Ensuite, des variations en température, de 40 à 190°C à l'intérieur des lignes ont été effectuées à l'aide du régulateur en température des gaines chauffantes entourant les lignes. Puis nous avons modifié la nature même des cannes chauffées, ainsi des tubes de différents matériaux et de différentes longueurs ont été utilisés.

Sept tests différents avec l'ammoniac ont été effectués en faisant varier la configuration de la ligne de prélèvement. Le matériel de prélèvement utilisé est le suivant:

- une ligne de 6 m, en PTFE, de diamètre 4/6mm (interne/externe), et chauffée à 113° (Horiba)
- un préfiltre chauffé à 113°C (Horiba)
- une ligne à configuration variable:
 - soit une ligne en inox 2 m, chauffée à 113°C, de diamètre 6/8 mm (interne/externe) (de la société Witzenmann)
 - soit une ligne en PTFE 1,5 m, chauffée de 113 à 155°C, de diamètre 6/8 mm (interne/externe) (de la société Witzenmann)

Les détails des divers éléments utilisés sont résumés dans le *Tableau 9*. Le débit des gaz est fixé à 5L/min et la pression à 1 bar.

N° de l'essai	NH ₃ (ppm)	Point d'injection	Configuration du système de prélèvement	Débit du gaz	Temps de transfert calculé (s) ¹⁵
1	100	n°3	analyseur FTIR seul	4,1L/min (NH3) et 5L/min (N2)	-
2	100	n°2	ligne 6m	5 L/min	0,9
3	100	n°1	ligne 6m +préfiltre + ligne inox 2m	5 L/min	0,9+15+0,7=16,6
4	900	n°2	ligne 6 m	5 L/min	0,9
5	900	n°1	ligne 6m +préfiltre (filtre neuf) +ligne PTFE 1.5m	5 L/min	0,9+15+0,5=16,4
6	900	n°1	ligne 6m +préfiltre purgé (filtre neuf) +ligne PTFE 1.5m	5 L/min	16,4
7	900	n°1	ligne 6 m+préfiltre purgé (filtre encrassé)+ligne PTFE 1.5m	5 L/min	16,4

Tableau 9 Récapitulatif des essais gaz étalon ammoniac sur le FTIR avec les différents paramètres testés

L'analyseur "seul" à un temps de réponse mesuré de l'ordre de 4-5 s, cf. *Figure 67* pour 100 ppm. Ainsi, tous les temps de réponse qui excède 5-6 s pour la ligne 6m ou 20-21 s pour la ligne complète, sont dus à la rétention.

Les trois positions de points d'injection sont présentées dans la *Figure 66*. Les points d'injection correspondent à:

- Point d'injection n°1: le gaz injecté est acheminé dans un système de prélèvement constitué d'une ligne chauffée à configuration variable, d'un préfiltre et de la ligne Horiba 6m
- Point d'injection n°2: le gaz injecté est acheminé dans un système de prélèvement constitué de la ligne Horiba 6m uniquement
- Point d'injection n°3: le gaz est injecté directement dans l'analyseur

¹⁵ Temps de transfert (s) = Volume (m³) / Débit (m³/s)

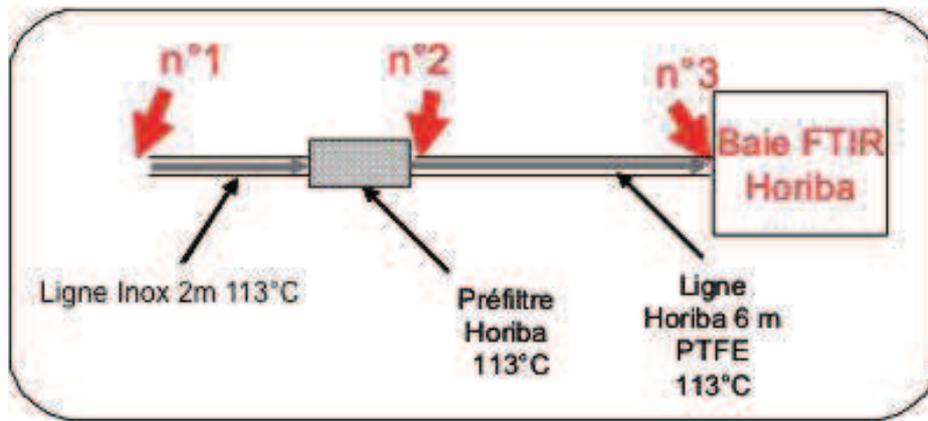


Figure 66 Ensemble de la ligne de prélèvement pour la baie FTIR et les points d'injection du gaz étalon

L'évacuation des gaz en sortie de l'analyseur s'effectue via le système d'évacuation des gaz moteur.

3.3. Résultats des essais sur la baie FTIR

Les phénomènes observés ont été les suivants:

- Phénomène de rétention d'ammoniac au 1^{er} palier
- Influence de la concentration d'ammoniac
- Influence de la longueur de ligne et de l'encrassement du préfiltre
- Efficacité de la ligne 6m en PTFE
- Adsorption importante de l'ammoniac comparée à celle des autres gaz testés

3.4. Phénomène de rétention d'ammoniac à la 1^{ère} injection

On a pu observer que le temps de réponse¹⁶ de la 1^{ère} injection d'ammoniac est systématiquement plus long que celui des injections suivantes, en particulier pour une ligne complète constituée de deux lignes de prélèvement et d'un préfiltre. Les temps de réponse calculés pour chaque injection au cours des différents tests avec des concentrations d'ammoniac de 100 ppm et 900 ppm, sont présentés dans les Figures 67 et 68.

¹⁶ Le temps de réponse de l'analyseur est calculé en effectuant la différence entre t_0 , début de l'injection du gaz étalon, et t_{90} , temps de réponse de la baie FTIR à 90% de la concentration du gaz étalon :

$$T_{\text{réponse}} = t_{90} - t_0$$

Sur le graphe représentant les temps de réponse des injections d'ammoniac 100 ppm (cf. *Figure 67*), le temps de réponse pour la 1^{ère} injection pour la ligne complète est de 57 s alors que celui de la 2^{ème} injection est de 25 s, soit environ la moitié. Pour les injections suivantes, les temps de réponse sont équivalents à celui de la 2^{ème} injection. Cette constatation est également observée pour les deux autres configurations: "analyseur seul" et "ligne Horiba 6m".

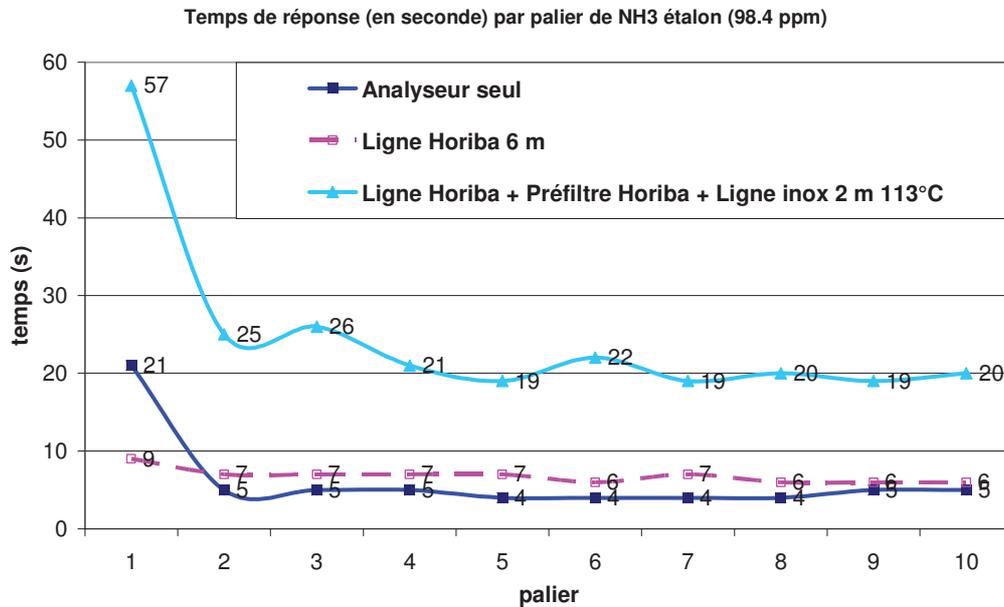


Figure 67 Temps de réponse par palier en seconde pour les tests à l'ammoniac 100 ppm (tests 1 à 3) sur FTIR

On en a déduit qu'il se produit une rétention ou une adsorption de produit au cours de la 1^{ère} injection d'ammoniac. L'écart enregistré à la 1^{ère} injection, correspondrait à un temps de passivation de la ligne pendant lequel l'ammoniac saturerait la surface de la ligne de prélèvement. Au cours de la 2^{ème} injection et des suivantes, la surface de la ligne de prélèvement étant déjà passivée par l'ammoniac, adsorbé lors de la 1^{ère} injection, les temps de réponse à l'analyseur sont plus rapides. Il faut souligner qu'entre chaque injection d'ammoniac, il y a une injection d'azote pur. Ainsi, le phénomène de passivation est bien permanent dès la 2^{ème} injection.

De plus, on observe une nette différence en temps de réponse pour la ligne complète par rapport aux configurations: "analyseur seul" et "ligne Horiba 6m". Cette différence correspond à la rétention d'ammoniac à l'intérieur du préfiltre ou de la ligne inox 2m, ou des deux. Au cours de nos recherches, nous serons amenés à analyser les deux séparément.

Cette observation se retrouve dans tous les essais à l'ammoniac 100 ppm. Bien que toujours présent, ce phénomène est moins visible sur les graphes correspondants aux concentrations d'ammoniac supérieures (900 ppm), cf. *Figure 68*. Les incertitudes ont été calculées en mesurant l'écart entre

chaque palier, ainsi les courbes ci-dessous peuvent être analysées comme des droites. On peut déduire que la concentration d'ammoniac et donc sa pression partielle a un impact sur la cinétique d'adsorption.

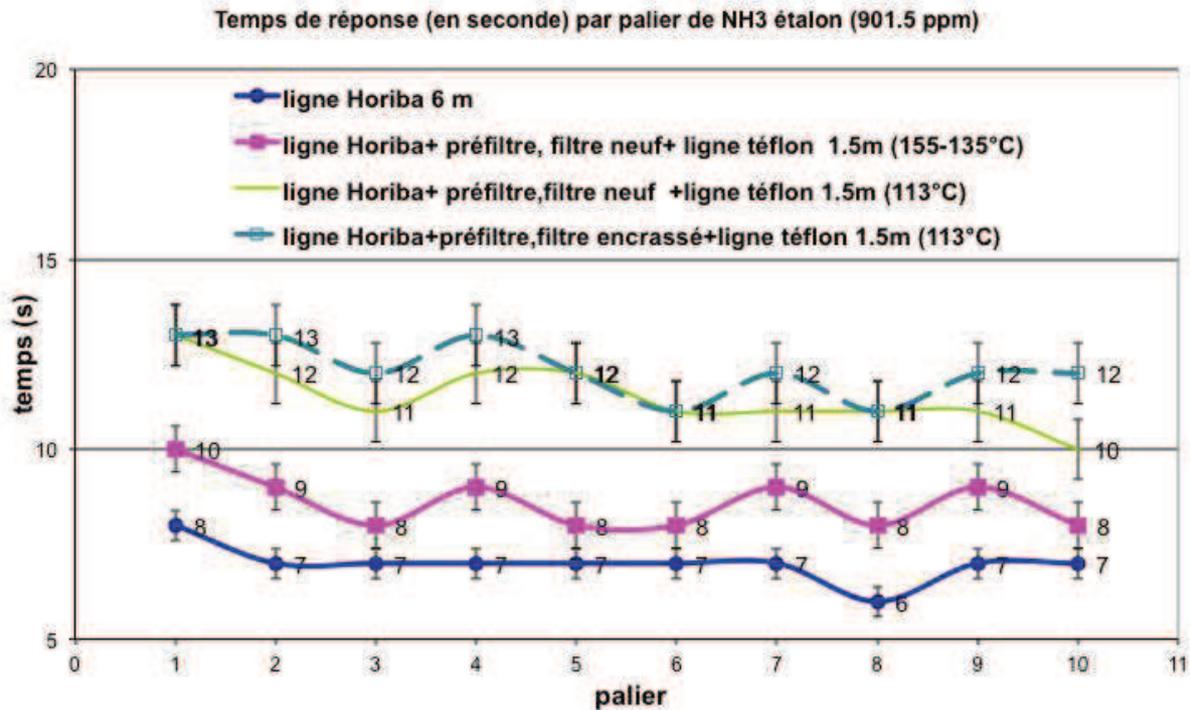


Figure 68 Temps de réponse par palier en seconde pour les tests à l'ammoniac et 900 ppm (tests 4 à 7) sur FTIR

3.5. Effet de cinétique d'adsorption liée à la concentration d'ammoniac

A une concentration supérieure (900 ppm), on observe que la ligne de prélèvement est passivée plus rapidement que pour les tests à 100 ppm (cf. Figure 68). C'est à dire qu'entre les temps de réponse à la 1^{ère} et la 2^{ème} injection, on obtient 1 s d'écart pour les tests 4 à 7 (900 ppm). Alors que pour les tests 1 à 3 (100 ppm), la différence est plus importante, et peut aller jusqu'à 32 s d'écart.

Le fait que la passivation soit plus rapide lorsque la concentration du gaz augmente peut se comprendre à l'aide de la théorie cinétique des gaz. En effet, la vitesse maximale d'adsorption à une interface gaz-solide est la vitesse de collision des molécules gazeuses avec la surface. D'après cette théorie, la fréquence de collision Z (par unité de surface et de temps) entre les molécules en une interface, dans la couche de Knudsen¹⁷ est donnée par :

$$Z = \frac{\alpha \times P}{\sqrt{2\pi \times m \times k \times T}} \quad (\text{Eq. IV- 1})$$

¹⁷ Couche à proximité immédiate de la surface solide dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen des molécules de gaz. A l'intérieur de cette couche, la théorie cinétique des gaz est appliquée.

Dans cette équation, P est la pression partielle du gaz (Pa), m sa masse (kg), k la constante de Boltzmann et T la température (K). Le coefficient d'accommodation massique α tient compte de l'efficacité des collisions gaz/surface ($0 < \alpha < 1$). Par ailleurs, l'équation des gaz parfait cf. (Eq. IV-2), montre que la fréquence de collisions Z est directement proportionnelle à la concentration C du gaz:

$$P = \frac{n}{V} RT = C \times RT \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Augmenter la concentration du gaz a donc un effet direct sur la vitesse de passivation de la surface.

3.6. Influence de la longueur de la ligne et de l'encrassement du préfiltre

On a également pu observer que le temps de réponse dépendait de la géométrie de la ligne de prélèvement, ainsi que de l'encrassement plus ou moins important du préfiltre. Le graphe de la *Figure 69* compare les résultats des tests 1 à 3 pour l'ammoniac 100 ppm (pour rappel, test 1: analyseur seul, test 2: ligne Horiba sans préfiltre et test 3: ligne complète). Le graphe a été obtenu en effectuant pour les trois tests, la moyenne des concentrations mesurées pour tous les paliers. Sur ce graphe, les moyennes des paliers des trois essais à l'ammoniac pour 100 ppm sont superposées.

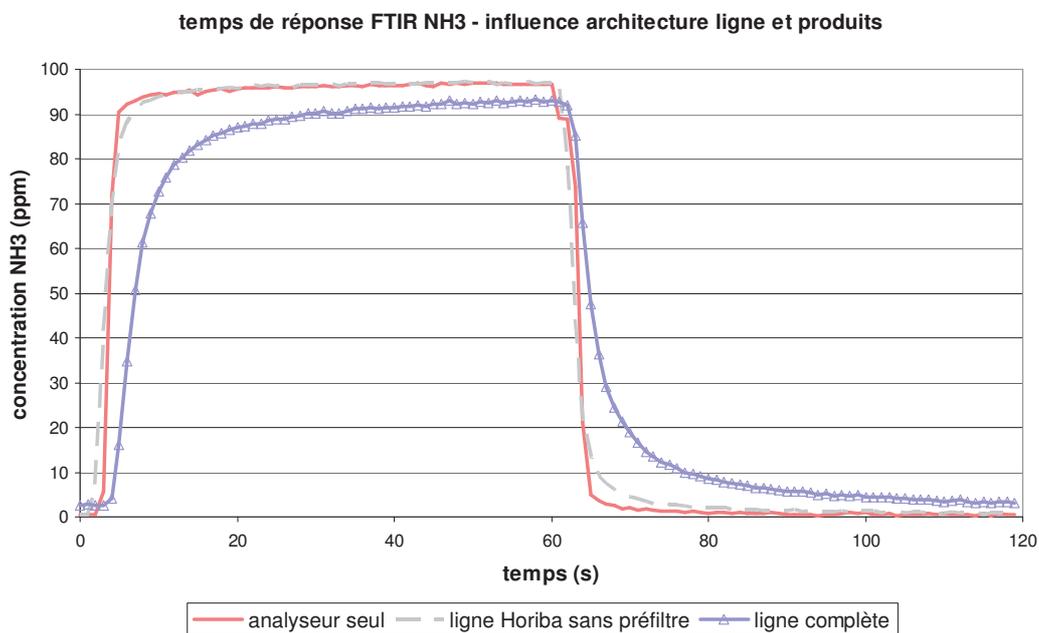


Figure 69 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 1 à 3 sur gaz étalon ammoniac 100 ppm.

On s'aperçoit que le temps de réponse est beaucoup plus court pour le test 1, lorsque le gaz est injecté directement à l'entrée de l'analyseur, donc sans ligne de prélèvement. Le temps de réponse

intermédiaire concerne le test 2, pour lequel la configuration comporte uniquement la ligne Horiba chauffée à 113°C sans le préfiltre, ni la seconde canne chauffée. Le temps de réponse le plus long concerne le test 3, qui a été effectué sur une ligne complète composée d'une ligne Horiba chauffée à 113°C, un préfiltre Horiba chauffé également à 113°C et une ligne de 2 m en inox chauffée à 113°C. Ainsi, le test 3 qui présente une courbe d'ammoniac atténuée en concentration et retardée en temps de réponse, montre l'effet de l'ajout du préfiltre et de la ligne en inox 2m par rapport au test 2 qui ne comportait que la ligne Horiba 6 m.

En comparant les tests 4 et 5 effectués avec l'ammoniac 900 ppm (pour rappel, test 4: ligne Horiba 113°C sans préfiltre et test5: ligne complète), cf. *Figure 70*, on observe que le temps de réponse le moins élevé correspond au test 4, la ligne de prélèvement ne comportant que la ligne Horiba en PTFE chauffée à 113°C. Ainsi, quelque soit la concentration en ammoniac (100 ou 900 ppm), la longueur de ligne conserve une influence sur le temps de réponse. Cependant, on s'aperçoit qu'avec une concentration à 900 ppm, la différence en temps de réponse entre les courbes "Ligne Horiba seule" et "ligne complète", tend à s'atténuer par rapport à une concentration plus faible. Il reste cependant toujours un décalage en temps de réponse (environ 2-3 s) dû à l'augmentation du temps de transfert dans le cas d'une ligne complète. Alors que dans le cas de la *Figure 69*, le temps de transfert ne suffit pas à expliquer la perte en ammoniac, il existe donc également une rétention de produit, et donc un temps de rétention.

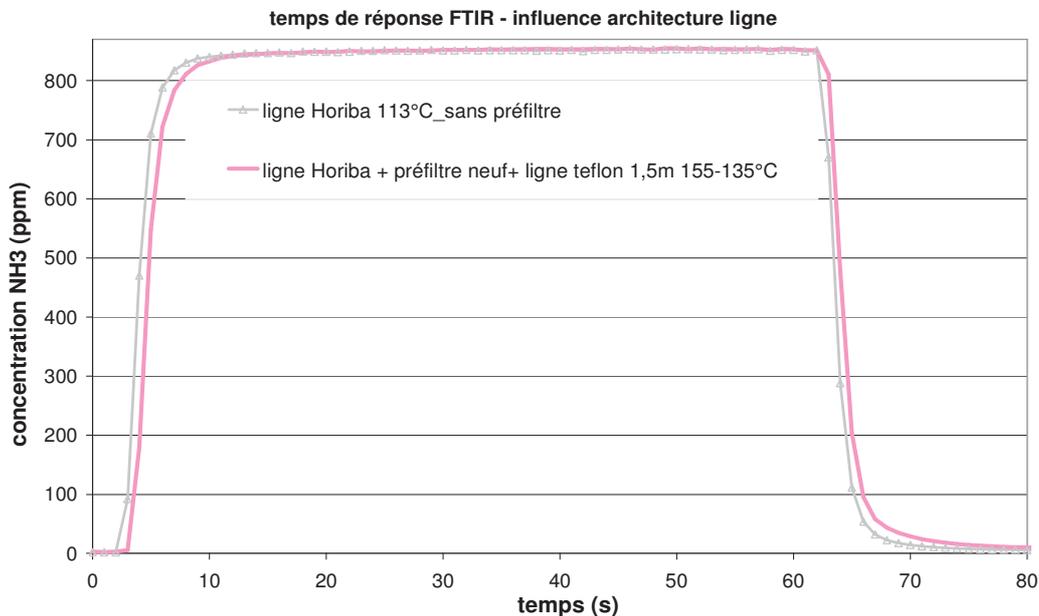


Figure 70 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 4 et 5 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.

Deux températures de la ligne en PTFE 1,5 m sont comparées sur la *Figure 71*, 155-135°C pour le test 5 et 113°C pour le test 6. Le temps de réponse est plus long pour le test 6 que pour le test 5. Il

semblerait que pour la ligne en PTFE de 1,5 m, les températures autour de 135-155°C soient plus efficaces pour gagner en temps de réponse.

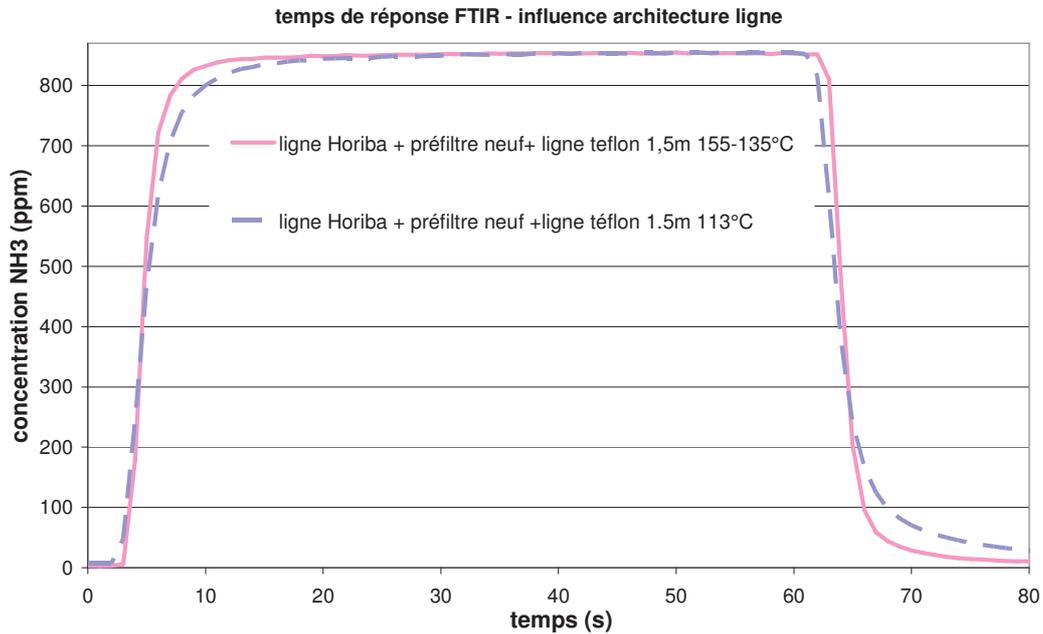


Figure 71 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 5 et 6 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.

Les tests 6 et 7 sont comparés sur la *Figure 72*, pour le test 6 le préfiltre est neuf alors que pour le test 7 le préfiltre est encrassé. On observe que le temps de réponse est plus long pour le test 7, correspondant à une ligne complète avec un préfiltre encrassé. Ceci signifie que la propreté du préfiltre joue un rôle non négligeable sur le temps de réponse de l'analyseur. En effet, il augmente le temps de réponse, mais les concentrations ne semblent pas affectées puisque 20-30 s après l'injection, les courbes se superposent.

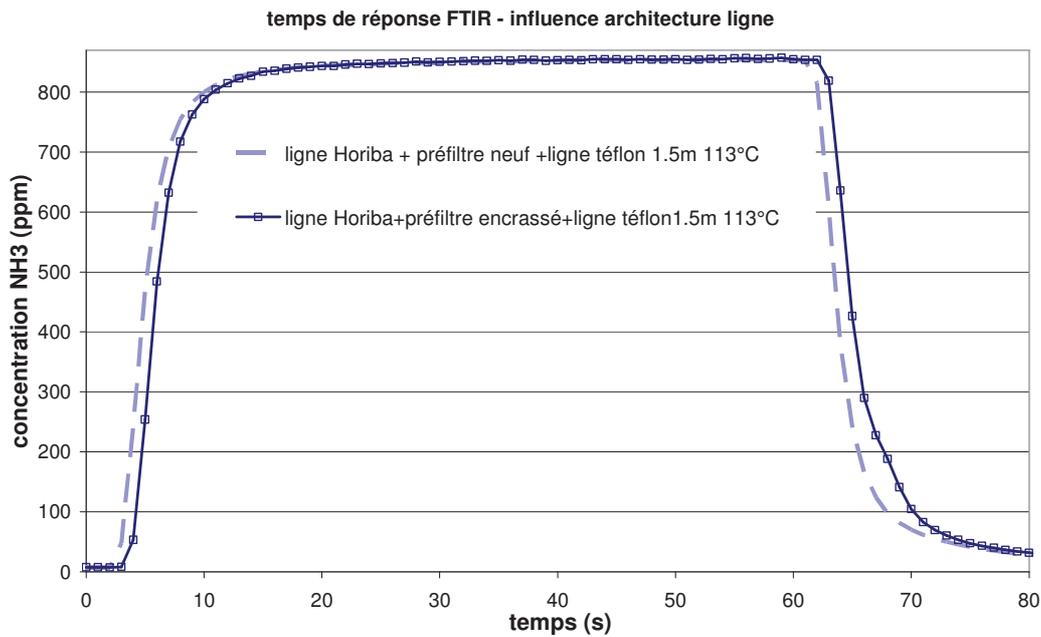


Figure 72 Temps de réponse de la baie FTIR à l'ammoniac lors des tests 6 et 7 sur gaz étalon ammoniac 900 ppm.

Ainsi, il est bien confirmé que le fait d'allonger la partie prélèvement, allonge le temps de réponse de l'appareil, les lignes les plus longues pouvant comporter plusieurs éléments (canne, filtre, préfiltre) qui sont susceptibles de retenir le produit. De même, l'état de propreté du filtre est fondamental pour la qualité de la mesure. Un filtre encrassé altère le prélèvement en augmentant légèrement le temps de réponse. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude IFP Énergies Nouvelles SCR pour VP (cf. Annexe 1).

3.7. Efficacité de la ligne Horiba

Sur la *Figure 69*, nous avons pu observer que les courbes "analyseur seul" et "ligne Horiba seule" présentaient une bonne concordance du point de vue de la concentration. De même, le temps de réponse de la "ligne Horiba seule" ne se différencie que de quelques secondes de celui de "l'analyseur seul". Ainsi, on s'aperçoit que cette ligne présente un temps de réponse très court

Il est donc important de souligner l'efficacité de la ligne Horiba constituée de PTFE, et qui malgré sa grande longueur (6 m) évite la perte de produit et ne modifie que faiblement le temps de réponse. On a donc une indication sur l'efficacité matériaux et éventuellement sur l'efficacité d'une température de 113°C.

3.8. Comparaison de l'ammoniac avec d'autres gaz étalons

Pour tous les tests avec un gaz étalon autre que l'ammoniac: NO-NO₂, N₂O, SO₂, C₂H₄O, mélanges de gaz, l'injection de gaz étalon ne se fait qu'à un seul niveau : au point d'injection n°2 (cf. *Figure 66*) c'est à dire en sortie de la ligne PTFE 6 m. Injecter à un seul niveau, va nous permettre d'établir des comparaisons entre les différents gaz étalon testés. L'objectif de ces tests est d'observer les différences de temps de réponse entre l'ammoniac et les autres gaz étalons afin, de vérifier s'il existe une adsorption ou non. Le débit de gaz est identique aux tests avec l'ammoniac, il est de 5 L/min pour tous les tests.

Les temps de réponse pour les cinq 1^{ères} injections ont été reportés dans la *Figure 73*. Nous observons que les temps de réponse les plus longs sont attribués à l'ammoniac (100 et 900 ppm). En effet, pour ces deux étalons, les valeurs des temps de réponse vont de 7 à 9 s. Par contre les valeurs de temps de réponse pour les autres gaz sont toutes inférieures à celles de l'ammoniac. Nous constatons, ainsi, que les autres gaz ne semblent pas faire l'objet d'une rétention particulière de produit comme observé précédemment pour l'ammoniac. L'ammoniac est le gaz qui s'adsorbe le plus par rapport aux autres gaz testés.

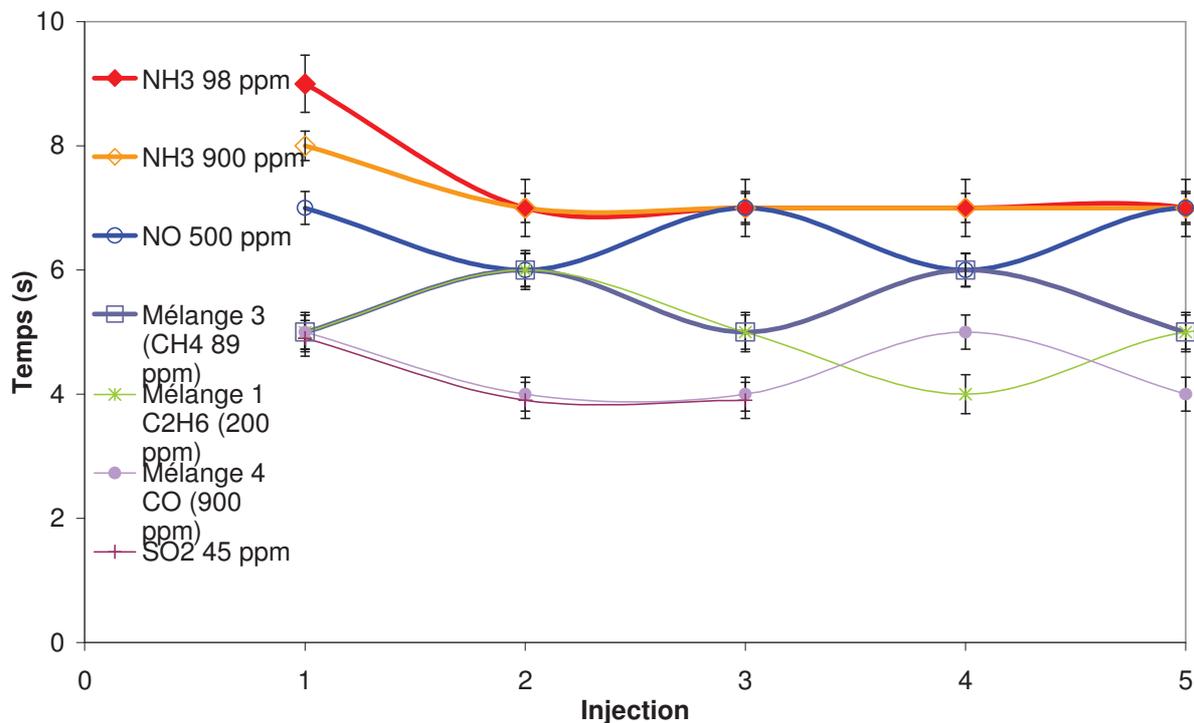


Figure 73 Temps de réponse de la baie FTIR au gaz étalon pour les essais avec NH₃, NO, SO₂, et les mélanges de gaz contenant CO, C₂H₆ et CH₄.

3.9. Exactitude de l'analyseur

L'exactitude est l'étroitesse d'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée.

Sur le profil des injections d'ammoniac dans la ligne PTFE 6 m (cf. *Figure 74* et *Figure 75*), on observe qu'au bout d'une minute, la mesure FTIR atteint quasiment la valeur de la concentration étalon pour 100 ppm, alors que pour les essais à 900 ppm, l'analyseur n'atteint jamais la valeur de la concentration étalon.

Dans le cas d'une concentration à 100 ppm, la valeur mesurée atteint environ 96-97 ppm. L'erreur de mesure est calculée ainsi: $e = \frac{A-B}{A}$ où A est la valeur exacte (98,4 +/- 5 ppm) et B la valeur mesurée.

En fait, les valeurs de B considérées sont les dix dernières valeurs mesurées de l'impulsion, lorsque le palier commence à se stabiliser. L'erreur de mesure calculée est de l'ordre de 2%, erreur tout à fait compatible avec l'incertitude donnée par le fournisseur qui est de $\pm 1,0\%$ sur la pleine échelle.

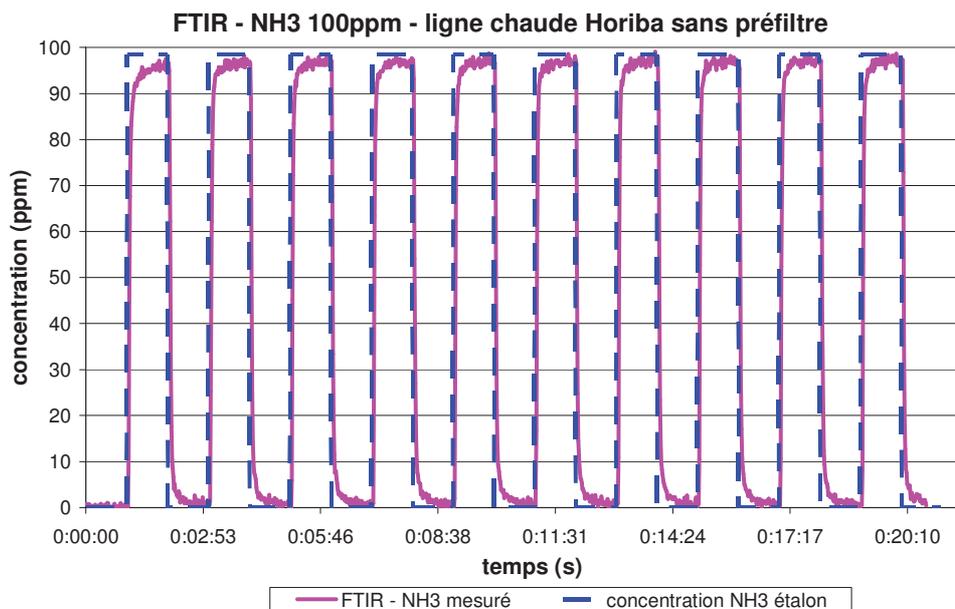


Figure 74 Réponse globale de la baie FTIR mesurée en ppm au gaz NH3 pour le test 2.

Dans le cas d'une concentration à 900 ppm, la valeur mesurée atteint environ 851 ppm, la valeur de l'ammoniac étalon étant de 901,5 ppm +/- 42 ppm. L'erreur de mesure calculée est donc de 6%. Dans ce cas, l'erreur de mesures n'est pas compatible avec l'incertitude donnée par le fournisseur. On en déduit alors une limite de fonctionnement de l'appareil de mesure pour des concentrations d'ammoniac plus élevées.

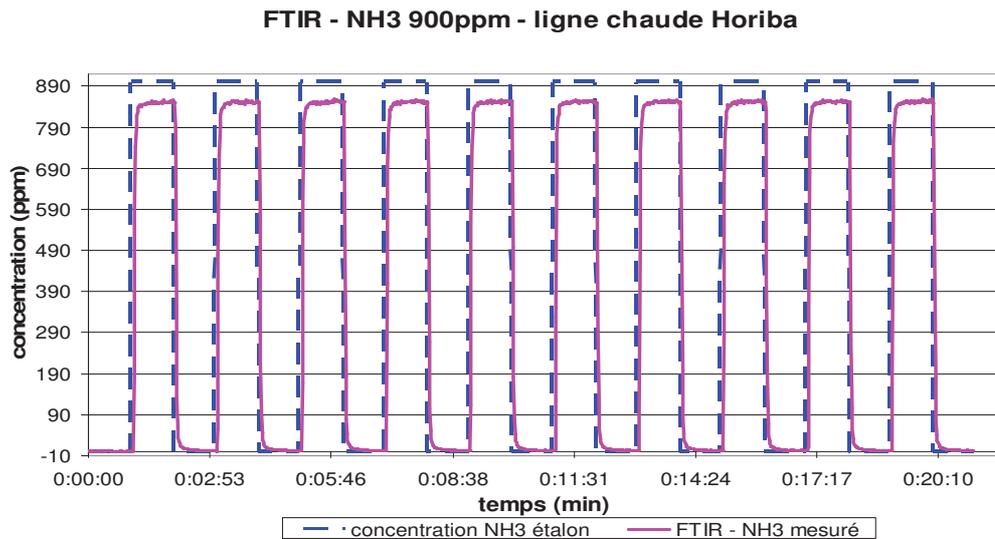


Figure 75 Réponse globale de la baie FTIR mesurée en ppm au gaz NH3 pour le test 4.

4. Essais sur la baie FTUV

L'objectif de ces essais est d'établir des comparaisons avec les tests effectués sur la baie FTIR.

Dans le cas des tests avec la baie FTUV, l'injection se fait sur une durée de 2 minutes en alternance avec l'injection d'azote pendant 2 minutes. Dans un premier temps, quelques tests d'injection d'ammoniac jusqu'à stabilisation du signal ont permis d'optimiser les temps d'injection. Nous avons ainsi pu définir une méthode d'injection qui a servi lors de tous les essais, y compris pour ceux au monoxyde d'azote afin d'avoir un outil de comparaison avec les tests à l'ammoniac. Il faut deux minutes pour obtenir un palier stable d'ammoniac en entrée d'analyseur et deux minutes d'injection d'azote semblent suffire pour purger la ligne en ammoniac et revenir à la ligne de base.

Dans le cas des tests avec la baie FTIR, qui ont précédés les essais FTUV, la méthode d'injection a été choisie de façon arbitraire (1min d'injection, 1 min de purge) car nous ignorions à ce moment là, l'amplitude de l'impact de la rétention des gaz.

L'alternance des injections azote/étalon est effectuée 3 fois afin d'obtenir 3 paliers d'ammoniac de 2 minutes, cf. *Figure 76*. Lors des précédents tests d'injection d'ammoniac avec la baie FTIR, dix injections d'ammoniac étaient effectuées à la suite et seule la première injection était très différente des suivantes au niveau du temps de réponse de l'analyseur. Ainsi, le choix des trois injections semblait judicieux pour pouvoir observer la première injection qui possède un temps de réponse important par rapport aux autres, et les deux injections suivantes pour avoir une idée du comportement de la ligne après la passivation par l'ammoniac lors de la première injection.

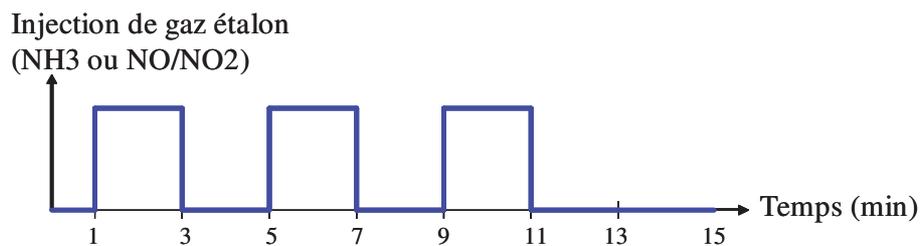


Figure 76 Méthode d'injection des gaz étalon ammoniac ou monoxyde d'azote

Des lignes chauffées de même longueur, provenant de la société Witzenmann, ont été utilisées afin de comparer l'impact du matériau constitutif de chacune des lignes: PTFE ou inox. La longueur de 3 m représente un bon compromis entre une ligne trop courte qui risquerait de ne pas présenter de phénomène d'adsorption et une ligne trop longue qui présenterait beaucoup d'adsorption et par conséquent une réponse très retardée. Ainsi, les lignes suivantes ont été utilisées :

- 1) Ligne en inox de longueur 3 m et de diamètre 6/8 mm (interne/externe) neuve
- 2) Ligne en PTFE de longueur 3 m et de diamètre 6/8 mm (interne/externe) neuve

Afin d'observer l'impact de la température sur la rétention, plusieurs températures ont été testées pour les injections d'ammoniac:

T (°C)	40	60	90	113	150	175	190
--------	----	----	----	-----	-----	-----	-----

Pour les injections de monoxyde d'azote, les températures suivantes ont été testées :

T (°C)	40	90	150	190
--------	----	----	-----	-----

De plus, nous souhaitons comparer des tubes simples à notre disposition et ne disposant pas de régulation en température, afin d'obtenir une information sur l'efficacité des matériaux. Ainsi, deux tubes ont été comparés:

- 1) Tube en nylon, de longueur 3 m et de diamètre 4/6 mm (interne/externe), neufs
- 2) Tube en PTFE, de longueur 3 m et de diamètre 4/6 mm (interne/externe), neufs

L'avantage de ces tubes est d'être d'une fabrication facile et d'une géométrie simple et comparable. Ces tubes, ne disposant pas de régulation de température, n'ont été testés qu'à température ambiante.

Chaque test d'injection de NH_3 est répété deux fois pour une meilleure précision. Chaque test au NO n'est effectué qu'une seule fois par gain de temps et également car ce gaz ne présente pas de phénomène d'adsorption.

L'acquisition du signal par un ordinateur à l'aide du logiciel Morphée, permet d'obtenir la copie des sorties analogiques de la baie FTUV en fonction du temps. Nous obtenons ainsi les données de concentration en ammoniac, en monoxyde d'azote, la température et la pression des gaz. L'instrumentation est améliorée par l'ajout de la mesure de deux températures : en amont et en aval de la canne chauffée ainsi que de la pression en aval de la canne chauffée, cf. *Figure 77*. La mesure du débit de gaz se fait par lecture sur un rotamètre installé en sortie de l'analyseur.

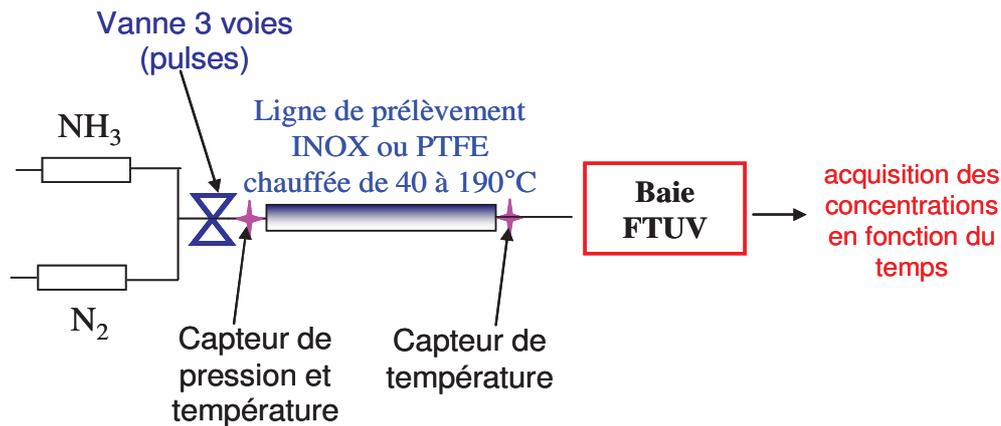


Figure 77 Schéma de l'installation des tests d'adsorption sur la baie FTUV

Le débit de gaz est fixé à 2 L/min et la pression à 1,5 bars. Ce débit semble suffisant pour obtenir une réponse en un temps correct, de plus il permet de ne pas consommer trop de gaz. Il est ajusté par le rotamètre monté en sortie de l'analyseur. La dernière injection d'azote est prolongée jusqu'au retour du signal à la ligne de base initiale afin de purger les lignes. L'information sur la désorption est ainsi toujours disponible. Comme les injections sont effectuées manuellement un petit temps de décalage doit être pris en compte selon les essais.

4.1. Résultats des essais sur la baie FTUV

Les phénomènes observés ont été les suivants:

- Phénomène de rétention d'ammoniac à la 1^{ère} injection
- Adsorption de l'ammoniac supérieure à celle du monoxyde d'azote
- Efficacité de la ligne en PTFE
- Efficacité du tube en PTFE
- Influence du débit sur le temps de réponse

4.2. Phénomène de rétention d'ammoniac à la 1^{ère} injection

Sur la *Figure 78* sont représentées les courbes de réponse à l'ammoniac mesurées par la baie FTUV en fonction du temps, pour deux essais identiques consécutifs à une température de ligne en inox de 40°C. On peut observer sur cette figure que la courbe de réponse du premier essai est fortement impactée en termes de temps de réponse et de quantité d'ammoniac pour un temps donné, par rapport à la courbe du deuxième essai.

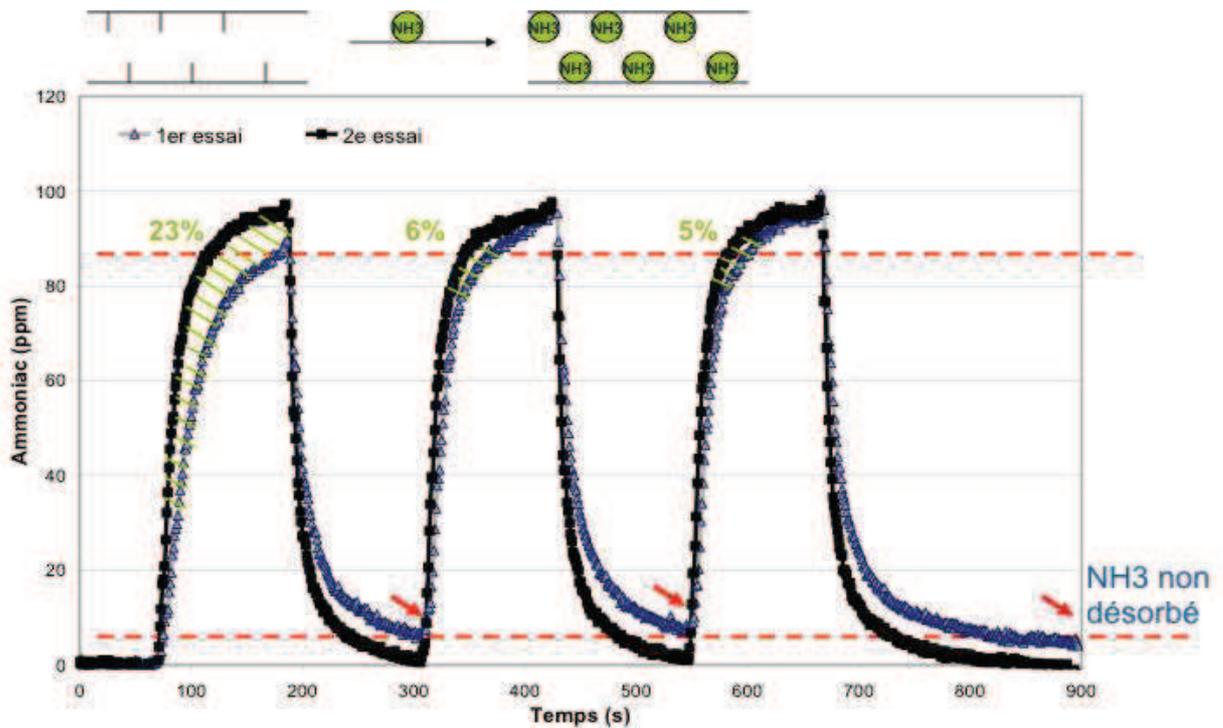


Figure 78 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 40°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox

Il est possible qu'après un certain temps les courbes du 1^{er} essai tendent vers la ligne de base, car on observe que pour la 3^{ème} injection, la courbe de désorption passe déjà en dessous du pointillé rouge, alors que pour les deux premières injections ce n'était pas le cas. Cependant, il faut bien se rappeler que dans notre cas, nous nous intéressons à la mesure en temps réel sur un cycle NMVEG. Or, une rétention de 23% sur un temps d'environ 120 secondes (durée de l'injection) est très problématique et peut fausser les mesures en un temps donné.

Nous observons dans l'ordre :

- une perte d'ammoniac, cette perte est la différence entre la quantité injectée et les courbes, cette quantité peut être quantifiée pour la première, la deuxième et la troisième injections. (voir ci-dessus)
- cette perte représente 23% entre le premier et le deuxième essai sur la première injection, 6% pour la deuxième injection et 5% sur la troisième ;

Pour les essais d'injection d'ammoniac de 60 à 190°C, dont les résultats sont présentés *Figures 79 et 80*, peu de perte de produit entre le premier et le deuxième essai n'a été relevée. Ainsi, la perte de produit entre deux essais est surtout observée pour de faibles températures.

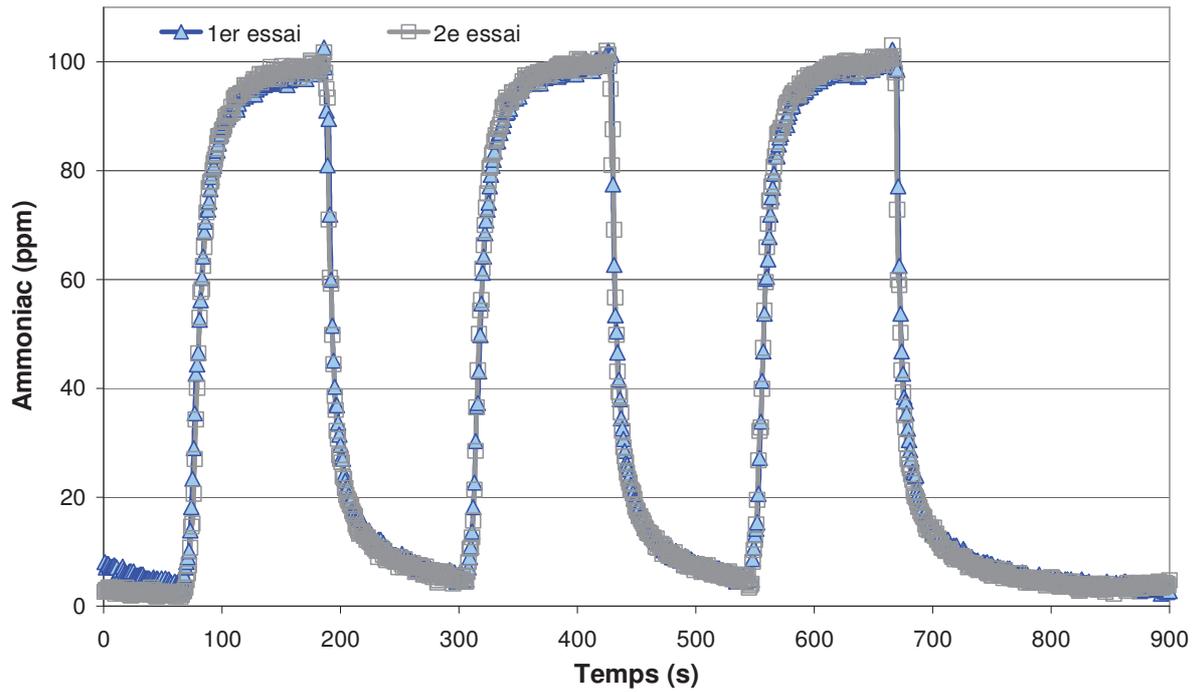


Figure 79 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 113°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox

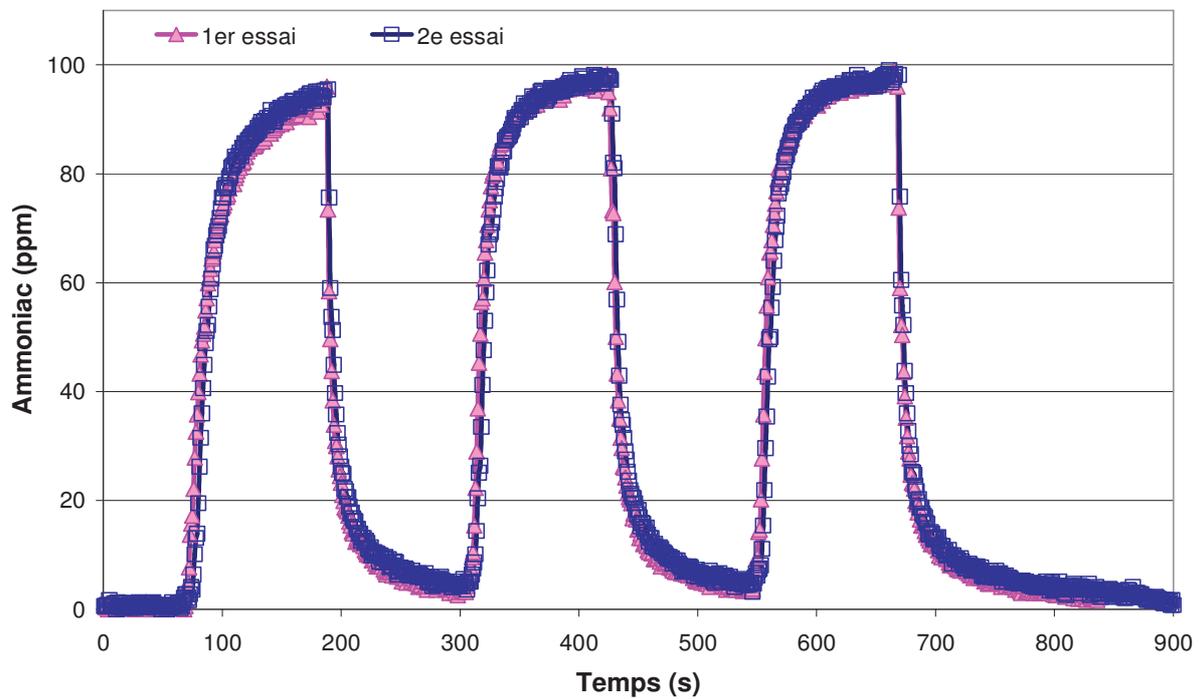


Figure 80 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 190°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne inox

Cependant, la concentration de l'ammoniac étalon étant de 101.6 ppm, nous constatons que les valeurs d'ammoniac mesurées dans la ligne inox, n'atteignent pas la valeur de l'étalon sur la durée du pulse et ce quelque soit la température de la ligne. Il est possible que la valeur étalon soit atteinte si on laisse l'injection durer, cependant dans notre cas, pour rappel, nous nous intéressons à une mesure en temps réel. La valeur maximale obtenue est d'environ 95-98 ppm. Dans le cas d'une première injection, la valeur maximale obtenue est moindre, de l'ordre de 90-96 ppm.

Nous observons ainsi ce qui a déjà été observé précédemment dans le Chapitre III, à savoir que le temps de réponse lors de la 1^{ère} injection est supérieur à celui des injections suivantes qui elles-mêmes conduisent à des temps de réponse identiques, aux erreurs expérimentales près.

L'erreur de mesure est calculée de la même façon que précédemment, nous obtenons pour la ligne inox chauffée à 40°C, une erreur de 5,7%.

Les erreurs de mesure pour les essais au bout de 2 minutes d'injection, sur la ligne en inox pour chaque température sont représentées dans le *Tableau 10*:

Température	40°C	60°C	90°C	113°C	150°C	175°C	190°C	Moyenne des erreurs
Erreur (%)	6,87	3,45	2,54	2,21	2,86	4,42	5,71	4,01

Tableau 10 Erreurs de mesure de NH₃ en fonction des températures pour les essais avec la ligne en inox

Il y a visiblement une amélioration de l'erreur de mesure pour 113°C, comme nous pouvons le voir sur la *Figure 79*, les courbes atteignent la valeur étalon plus aisément que pour 190°C, cf. *Figure 82*.

Une moyenne des erreurs de mesure pour chaque température a ainsi été calculée, elle est de 4%.

La *Figure 81* présente les courbes de réponse à l'ammoniac mesuré par la baie FTUV en fonction du temps, pour deux essais identiques consécutifs à une température de ligne en PTFE de 40°C. Contrairement, aux essais sur la ligne en inox, les courbes des premier et deuxième essais sont quasiment identiques, elles ne présentent quasiment aucune différence sur le premier pic d'injection. Ainsi, la ligne en PTFE ne semble pas faire l'objet d'une rétention particulière d'ammoniac à la première injection lors du premier essai.

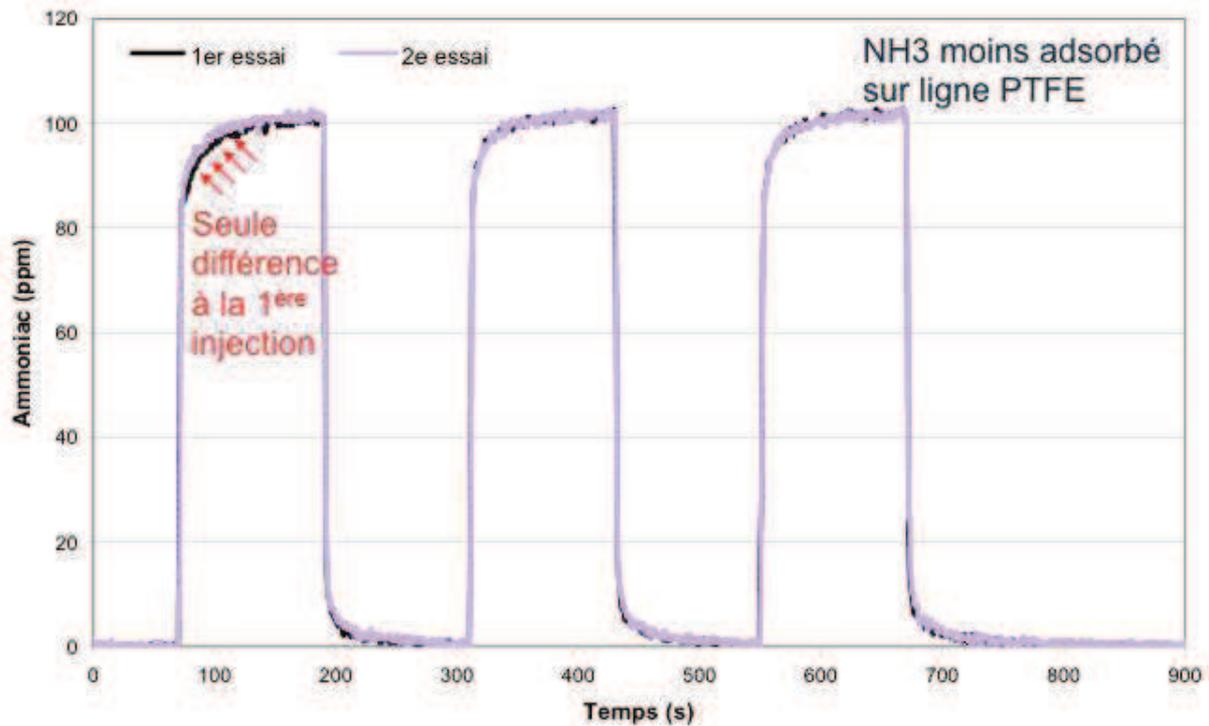


Figure 81 Comparaison 1^{er} et 2^e essais d'une série de tests à température de canne 40°C d'injection d'ammoniac, passivation de la ligne PTFE

De même avec la ligne en PTFE, les erreurs de mesure ont pu être calculées pour chaque température, cf. Tableau 11.

Température	40°C	60°C	90°C	113°C	150°C	175°C	190°C	Moyenne des erreurs
Erreur (%)	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	1,36	0,31

Tableau 11 Erreurs de mesure de NH_3 en fonction de la température pour les essais avec la ligne en PTFE

Une moyenne des erreurs de mesure pour chaque température a ainsi été calculée, elle est de 0,3%.

4.3. Phénomène de rétention de monoxyde d'azote à la 1^{ère} injection

Nous avons souhaité étudier le phénomène pour les injections de monoxyde d'azote. Ces injections dans des lignes inox et PTFE chauffée à 40°C ont été représentées sur la Figure 82.

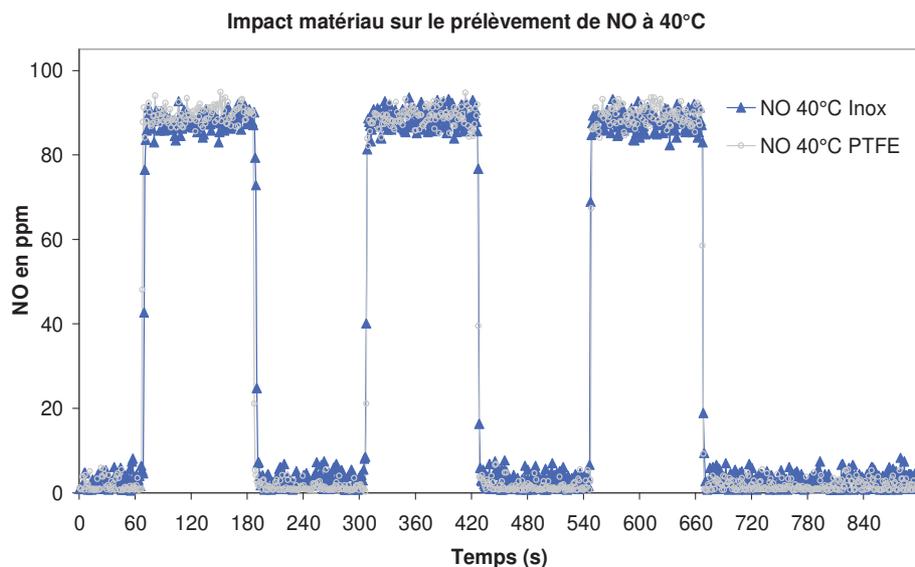


Figure 82 Comparaison du matériau de la ligne de prélèvement: inox et PTFE pour des injections de monoxyde d'azote à 40°C

Nous avons pu observer qu'il n'existe pas de phénomène de rétention à la première injection pour le monoxyde d'azote, quelque soit la ligne de prélèvement utilisée et la température. En effet, la concentration du mélange monoxyde d'azote-dioxyde d'azote étalon étant de 91,03 (NO) et 2,08 ppm (NO₂) respectivement.

Nous constatons que les valeurs de NO mesurées dans la ligne inox, pour toutes les injections, atteignent bien la valeur de l'étalon dès les premières secondes de l'injection. Nous obtenons $89,3 \pm 2$ ppm pour la ligne en PTFE et $88 \pm 2,1$ ppm pour la ligne en inox. Nous observons que la forme du signal mesuré pour le monoxyde d'azote est de type "créneau", comparé à celles des courbes d'ammoniac montrant l'absence de retard ou de rétention dans le prélèvement. De même, pour les essais de 60 à 190°C, dont les résultats ne sont pas présentés, aucune rétention n'a été relevée. Ainsi, le monoxyde d'azote ne présente pas le phénomène de rétention à la première impulsion.

4.4. Études comparatives de l'ammoniac et du monoxyde d'azote

Nous savons qu'il existe des différences entre NO et NH₃ nous avons donc souhaité comparer leurs temps de réponse.

En étudiant les temps de réponse pour l'ammoniac et le monoxyde d'azote injectés dans la ligne en inox, cf. *Figure 83*, nous avons pu observer des valeurs de temps de réponse très importantes pour l'ammoniac, de 40 à 75 secondes. Les temps de réponse pour le monoxyde d'azote ont pour valeur 7 à 9 secondes. Cette différence importante entre ces deux gaz semble confirmer l'hypothèse émise

précédemment sur l'existence d'un phénomène de rétention spécifique à l'ammoniac qui se produit dans la ligne inox.

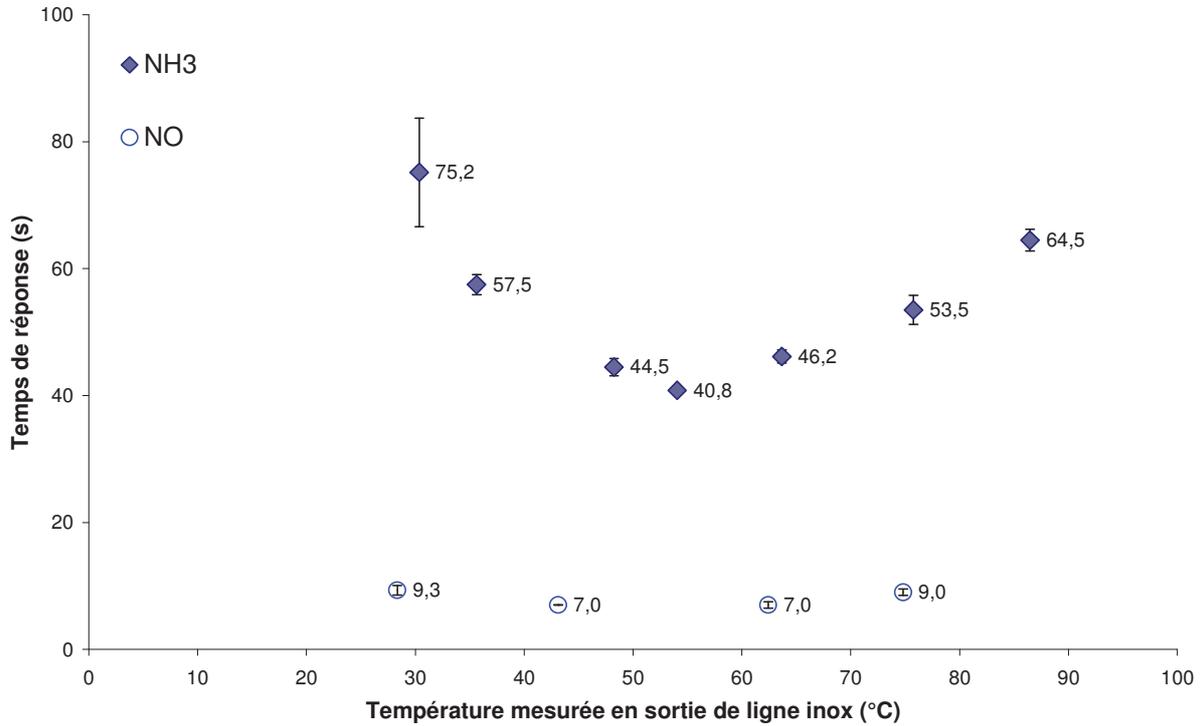


Figure 83 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH₃ et de NO injectés à l'intérieur de la ligne inox, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne

Nous avons souhaité vérifier ces résultats en pourcentage de NH₃ ou de NO mesuré par rapport à l'étalon de NH₃ et de NO, pour la ligne inox, cf. Figure 84. Pour cela, le calcul suivant a été effectué:

$$100 - \left[\left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \right] \text{ où } A \text{ est la valeur exacte (donnée fournisseur, } 101,6 \text{ ppm pour NH}_3 \text{ et } 91,03$$

ppm pour NO) et B la valeur mesurée. Les valeurs de B considérées sont les dix dernières valeurs mesurées de l'impulsion, lorsque le palier commence à se stabiliser.

Sur la Figure 84, nous observons que les pourcentages mesurés par rapport à l'étalon présentent des différences entre les deux gaz testés. Ainsi, pour l'ammoniac, le pourcentage mesuré par rapport à l'étalon présente une variation de 93,1 à 97,8% alors que le monoxyde d'azote présente une variation plus faible de 95 à 97,3%.

Il semblerait que l'ammoniac soit plus impacté par le phénomène d'adsorption comme on a pu le voir précédemment et que l'adsorption de ce gaz soit fortement dépendante de la température.

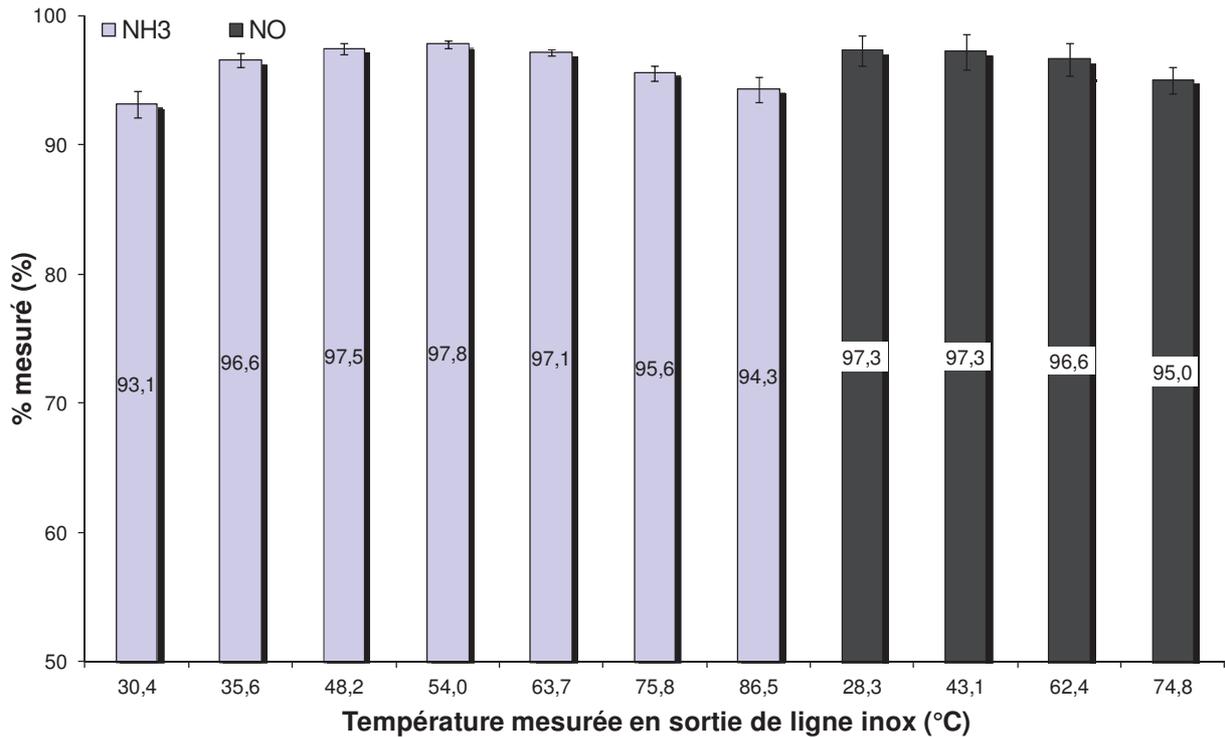


Figure 84 Pourcentage mesuré par rapport à l'étalon, pour NO et NH₃ injectés dans la ligne inox, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne

La Figure 85 présente les temps de réponse de l'ammoniac et du monoxyde d'azote injectés dans la ligne en PTFE. Nous avons pu observer que le phénomène de rétention de l'ammoniac est également présent dans la ligne en PTFE. En effet, nous remarquons que les valeurs de temps de réponse de l'ammoniac sont supérieures à celles du monoxyde d'azote. La différence entre les valeurs est toutefois moins importante que dans la ligne en inox. En effet, les temps de réponse de l'ammoniac dans la ligne inox varient de 40,8 à 75,2 secondes, ce qui est très nettement supérieur à ceux de l'ammoniac injecté dans la ligne en PTFE, 9,8 à 17 secondes. Cela signifie qu'il existe bien une rétention de l'ammoniac, dans la ligne en PTFE mais en plus faible intensité que dans la ligne en inox.

Nous avons souhaité vérifier ces résultats en pourcentage mesuré par rapport à l'étalon de NH₃ et de NO, pour la ligne PTFE, cf. Figure 86. Nous avons pu observer qu'il existe peu de variations en pourcentage mesuré par rapport à l'étalon pour la ligne en PTFE.

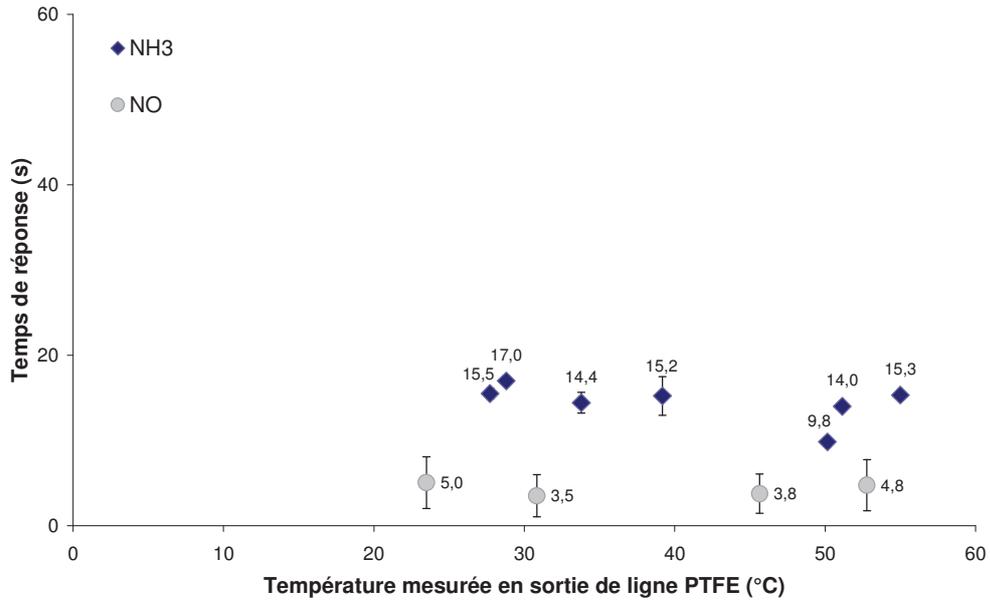


Figure 85 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH3 et de NO injectés à l'intérieur de la ligne PTFE, pour les essais à différentes températures

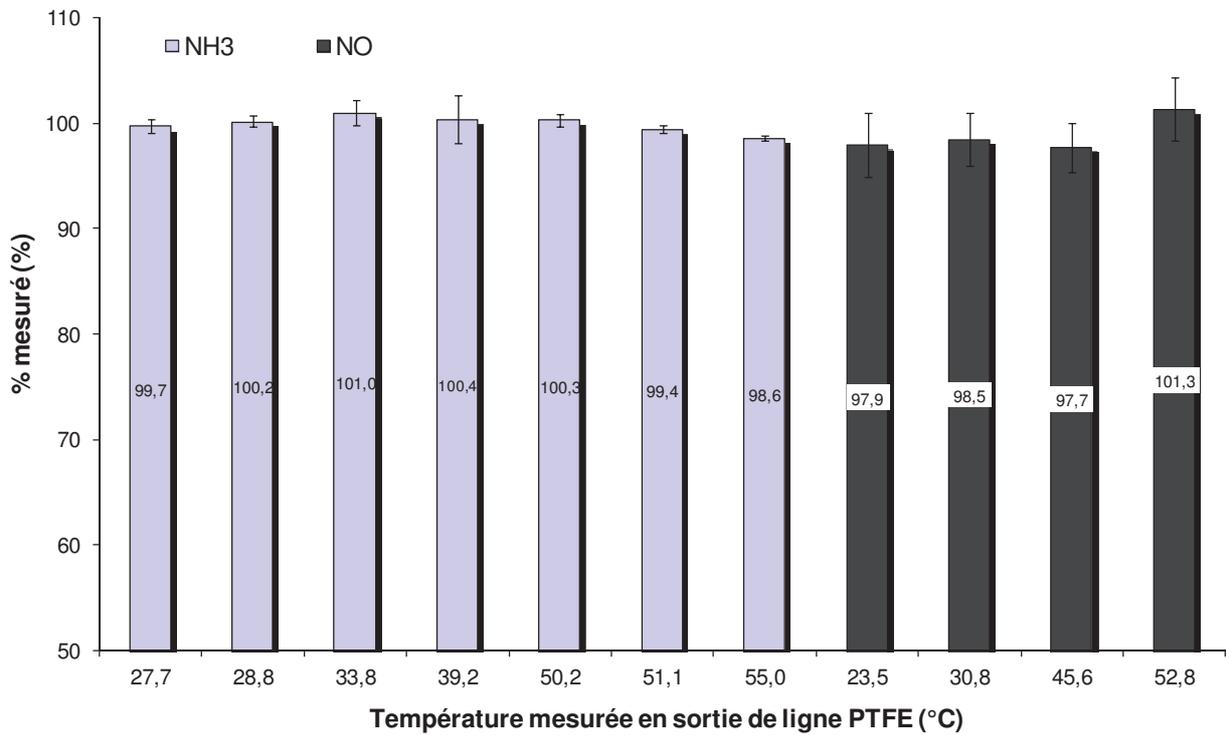


Figure 86 Pourcentage mesuré par rapport à l'étalon, pour NO et NH3 injectés dans la ligne PTFE, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne

L'adsorption de NH_3 est sensible à la nature de la ligne. De plus, le temps de réponse varie en fonction de la température. En effet, une ligne en inox aura des temps de réponse beaucoup trop élevés et un pourcentage de mesure peu fiable pour permettre de calibrer la SCR. La dépendance en température est d'autant plus problématique que les essais moteur génèrent des gaz d'échappement à température variable selon la position dans le cycle NMVEG. On notera également que la présence de points froids (raccords entre ligne) génère de grandes pertes de chaleur pouvant également venir perturber le prélèvement, cf. Chapitre VI.

4.5. Efficacité de la ligne en PTFE

Ammoniac

La *Figure 87* représente la forme du signal obtenu pour l'ammoniac en fonction du temps, en sortie des deux lignes de prélèvement (inox et PTFE) à 40°C . La *Figure 88* représente ces mêmes courbes, mais pour des lignes chauffées à 190°C . Nous remarquons que la ligne PTFE est bien plus performante que la ligne inox en termes de prélèvement, en effet, une quantité moindre est retenue dans la ligne. De plus, que la ligne soit chauffée de 40 à 190°C , le résultat est identique, cette conclusion est également valable pour les températures 60 , 90 , 113 , 150 , 175°C , ces tests ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

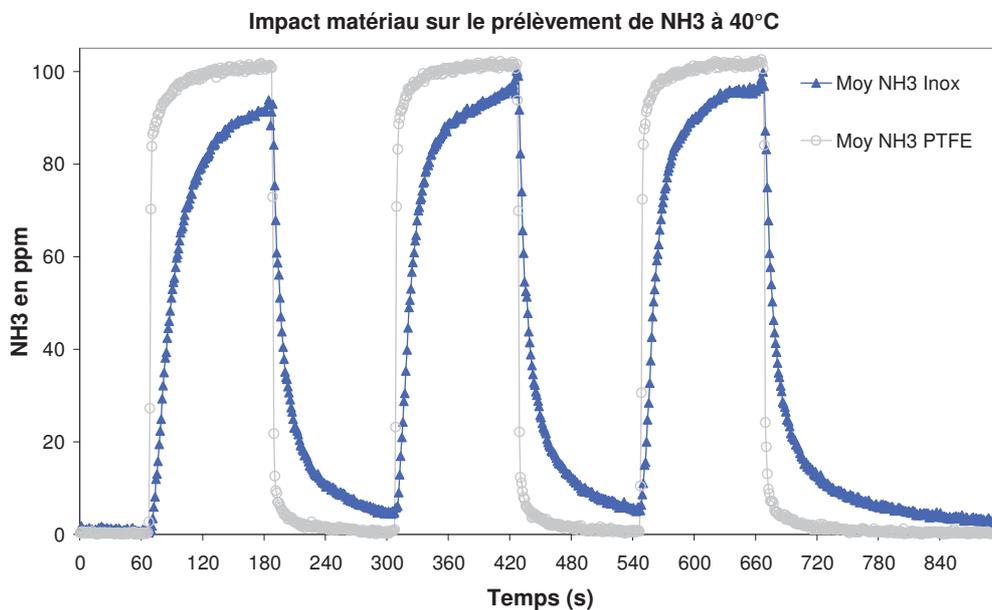


Figure 87 Ammoniac en ppm en fonction du temps en seconde, en sortie de lignes PTFE et inox, chauffées à 40°C

Pour les essais à 40°C , nous avons calculé l'aire sous la courbe pour chaque impulsion d'ammoniac, cf. *Tableaux 12 et 13*, afin de comparer les quantités d'ammoniac retenues dans la ligne.

Inox 40°C	1ère injection	2ème injection	3ème injection
Aire sous la courbe	9089,05	11708,88	12526,55
barre d'erreur	± 363 ppm (4%)	± 468 ppm (4%)	± 500 ppm (4%)

Tableau 12 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne inox chauffée à 40°C

PTFE 40°C	1ère injection	2ème injection	3ème injection
Aire sous la courbe	12006,9	12164,4	12296,2
barre d'erreur	± 36 ppm (0,3%)	± 37 ppm (0,3%)	± 37 ppm (0,3%)

Tableau 13 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne PTFE chauffée à 40°C

L'aire sous les courbes pour chaque injection est calculée sur une échelle de temps comprenant l'injection et la désorption. L'aire sous la courbe de la 1^{ère} injection est calculée sur une durée de 60 à 300 s, celle de la 2^{ème} injection de 300 à 540 s, et celle pour la 3^{ème} injection de 540 à 900 s, afin de tenir compte de la surface globale et donc de la quantité adsorbée et désorbée.

On observe ainsi que l'aire pour la 1^{ère} injection de la ligne PTFE est largement supérieure à celle de la ligne inox, aux erreurs de mesure près. Cependant, pour les injections suivantes, on observe que les aires entre PTFE et inox sont identiques, même si l'inox adsorbe plus et désorbe plus. On observe ainsi que les cinétiques d'adsorption et de désorption sont différentes selon le matériau utilisé.

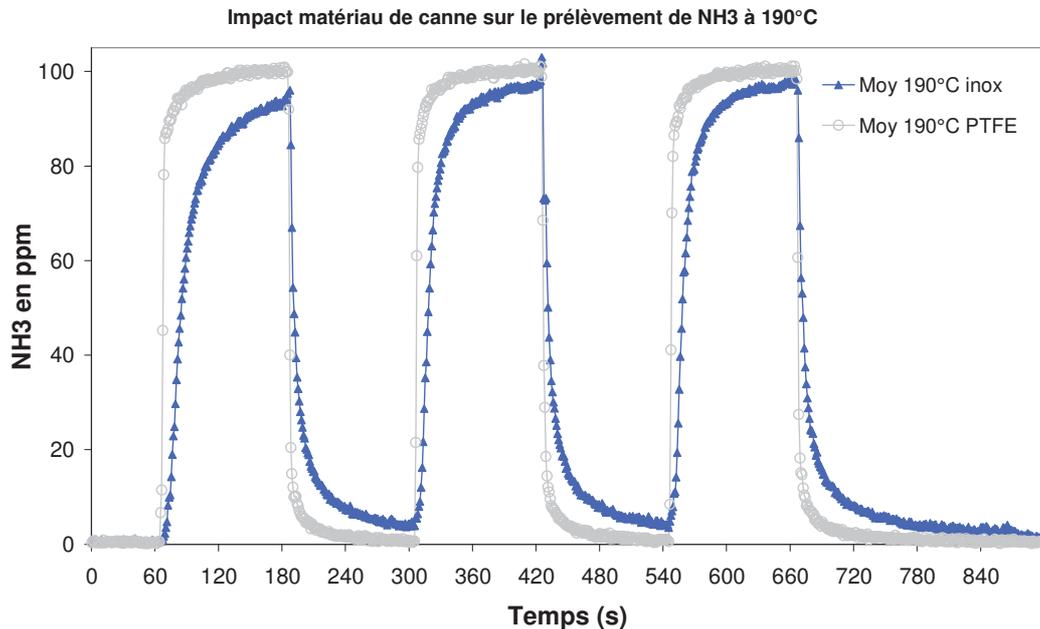


Figure 88 Ammoniac en ppm en fonction du temps en seconde, en sortie de lignes PTFE et inox, chauffées à 190°C

De même, pour les essais à 190°C, nous avons calculé l'aire sous la courbe pour chaque impulsion d'ammoniac, cf. Tableaux 14 et 15.

Inox 190°C	1ère injection	2ème injection	3ème injection
Aire sous la courbe	10364,1	11622,8	11944,95
barre d'erreur	± 415 ppm (4%)	± 465 ppm (4%)	± 478 ppm (4%)

Tableau 14 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne inox chauffée à 190°C

PTFE 190°C	1ère injection	2ème injection	3ème injection
Aire sous la courbe	12002,9	12112,75	12237,55
barre d'erreur	± 36 ppm (0,3%)	± 36 ppm (0,3%)	± 37 ppm (0,3%)

Tableau 15 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), en sortie de ligne PTFE chauffée à 190°C

Pour les 2^{ème} et 3^{ème} injections suivantes, on observe que les aires entre PTFE et inox sont identiques, même si l'inox adsorbe plus et désorbe plus. Les cinétiques d'adsorption et de désorption sont différentes selon le matériau utilisé et ce phénomène est permanent quelque soit la température de la ligne.

De plus, nous avons souhaité savoir si la rétention observée dans la ligne inox était un phénomène réversible. Nous avons alors comparé la quantité adsorbée à celle désorbée, ces quantités sont calculées en effectuant la différence entre l'ammoniac injecté (théorique) et l'ammoniac mesuré, cf. Figure 89.

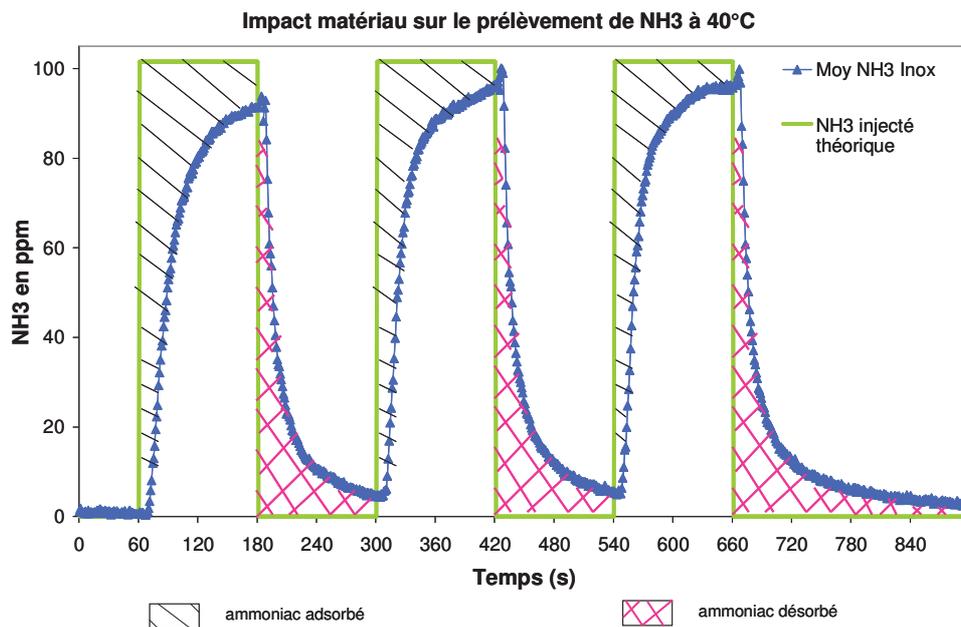


Figure 89 Calcul des quantités adsorbées et désorbées d'ammoniac pour l'essai à 40°C sur la ligne inox

	1e injection	1e injection	2e injection	2e injection	3e injection	3e injection
Inox 40°C	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption
Aire sous la courbe (ppm.s)	5483	2472	3258	2871	2973	3403

Tableau 16 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne inox chauffée à 40°C

Selon, les *Tableaux 16 et 17*, quelles que soient les températures testées entre 40 et 190°C, la quantité adsorbée n'est pas égale à la quantité désorbée aux erreurs expérimentales près (4%). On observe pour la 1^{ère} injection, que la quantité adsorbée est plus importante que la quantité désorbée. Alors que la quantité adsorbée lors de la 2^{ème} injection est quasiment égale à la quantité désorbée, si ce n'est pas tout à fait égale c'est sans doute car l'intégration sous la courbe s'arrête tôt (en temps) pour laisser l'ammoniac se désorber complètement. Concernant la 3^{ème} injection, la quantité désorbée est plus importante que la quantité adsorbée, en effet, le passage du gaz inerte permet la désorption de tout l'ammoniac adsorbé depuis la 1^{ère} injection.

Il s'agit donc bien d'un phénomène réversible dans le cas de l'inox, puisque la quantité adsorbée est complètement désorbée après passage de gaz inerte.

	1e injection	1e injection	2e injection	2e injection	3e injection	3e injection
Inox 190°C	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption
Aire sous la courbe (ppm.s)	3749	2014	2625	2152	2586	2437

Tableau 17 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne inox chauffée à 190°C

Nous avons procédé de même pour la ligne en PTFE, cf. *Figure 90*.

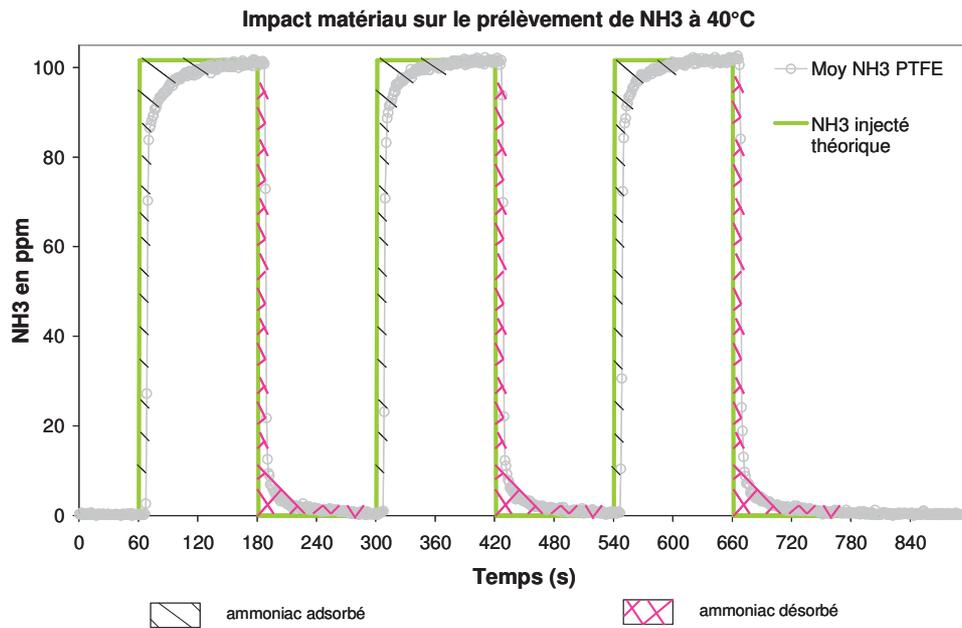


Figure 90 Calcul des quantités adsorbées et désorbées d'ammoniac pour l'essai à 40°C sur la ligne en PTFE

	1e injection	1e injection	2e injection	2e injection	3e injection	3e injection
PTFE 40°C	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption
Aire sous la courbe (ppm.s)	1201	1117	1058	1132	1021	1227

Tableau 18 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne PTFE chauffée à 40°C

	1e injection	1e injection	2e injection	2e injection	3e injection	3e injection
PTFE 190°C	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption
Aire sous la courbe (ppm.s)	1124	1034	1028	1049	1069	1214

Tableau 19 Aire sous la courbe d'ammoniac (ppm.s), pour l'adsorption et la désorption pour chaque injection en sortie de ligne PTFE chauffée à 190°C

Selon les Tableaux 18 et 19, la quantité adsorbée est égale à la quantité désorbée aux erreurs expérimentales près (4%) pour 40 et 190°C. Il s'agit bien ici d'une caractéristique de la physisorption, ce phénomène est réversible.

Ainsi, selon le matériau utilisé, des différences apparaissent, les phénomènes physico-chimiques sont différents ainsi que les cinétiques d'adsorption.

Sur la Figure 91, les temps de réponse pour l'ammoniac injecté dans les lignes inox et PTFE ont été représentés en fonction des tests à différentes températures. Nous avons pu en déduire que le matériau optimum pour le prélèvement de l'ammoniac est le PTFE. De plus, il semble exister un optimum en température pour limiter l'adsorption d'ammoniac dans les lignes inox et PTFE, qui se situe autour de 50°C.

En effet, pour une température en sortie de ligne comprise entre 50 et 54°C, les valeurs de temps correspondantes sont de 40,8 et 9,8 secondes, pour les lignes en inox et en PTFE, respectivement.

Les barres d'erreur ont été calculées en effectuant l'écart-type entre les résultats d'un même point qui a été répété trois fois. C'est pourquoi les barres d'erreur sont différentes selon le point, les résultats pour un même point peuvent être plus ou moins dispersés.

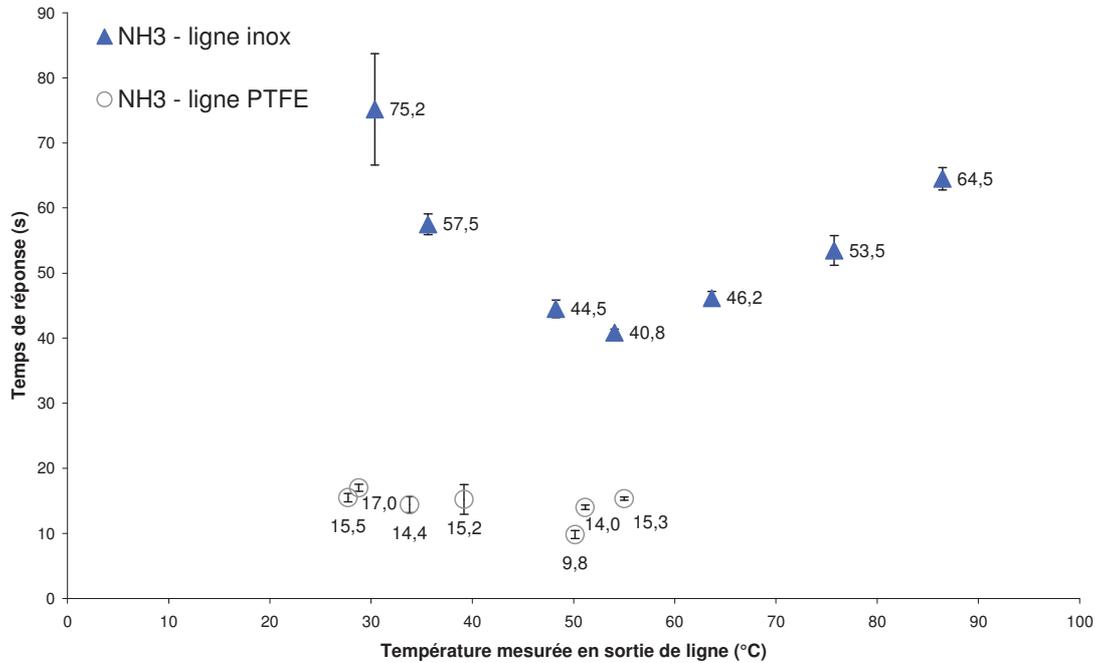


Figure 91 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NH_3 injecté à l'intérieur des lignes inox et PTFE, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne

Monoxyde d'azote

Nous avons souhaité examiner si une différence en termes de prélèvement du NO existe selon la ligne utilisée. Sur la Figure 92, les temps de réponse pour le monoxyde d'azote injecté dans les lignes inox et PTFE ont été représentés en fonction des tests à différentes températures. Sur cette figure, nous constatons que les valeurs des temps de réponse sont très proches, compte tenu des barres d'erreur. Ainsi, aucune différence entre les lignes n'a été relevée en ce qui concerne le prélèvement de monoxyde d'azote.

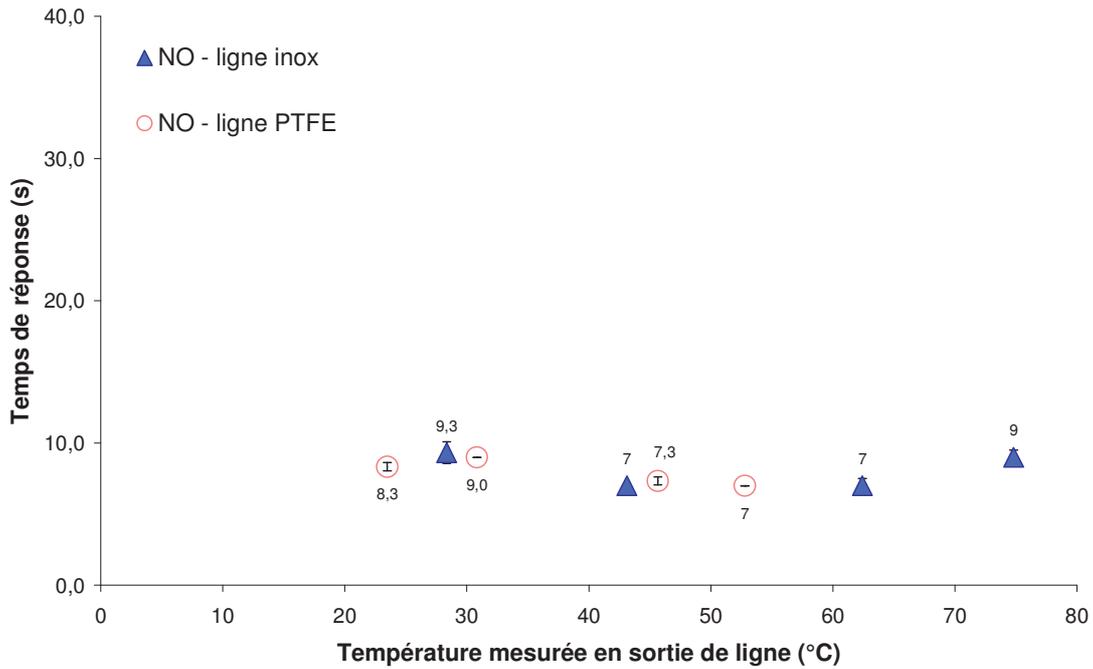


Figure 92 Comparaison des temps de réponse en secondes pour la mesure de NO injecté à l'intérieur des lignes inox et PTFE, pour les essais à différentes températures, en fonction des températures mesurées en sortie de ligne

4.6. Comparaison PTFE-Nylon

Pour avoir une donnée de comparaison sur un autre matériau, nous avons comparé les tubes en nylon et en PTFE. Ils ont été testés à température ambiante car ce système ne dispose pas d'une régulation en température.

Sur la *Figure 93*, il s'avère qu'à température ambiante, les temps de réponse à l'ammoniac sont meilleurs pour le tube en PTFE qu'en nylon. Parmi les matériaux testés, le PTFE semble être le plus adapté pour le prélèvement d'ammoniac à température ambiante.

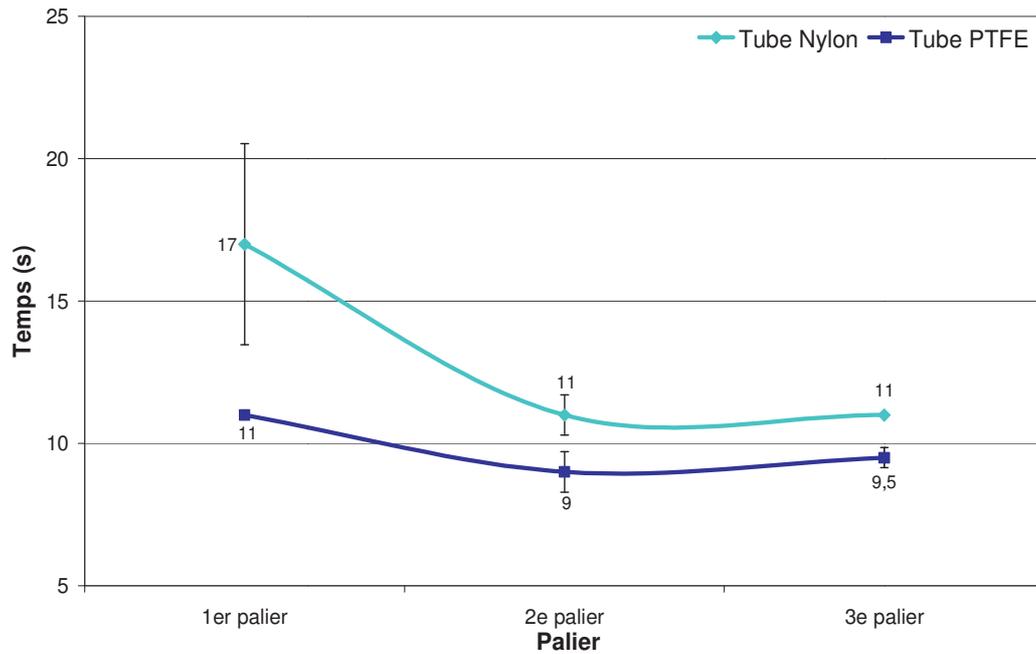


Figure 93 Temps de réponse en seconde pour les injections d'ammoniac dans les tubes PTFE et Nylon 3 m, à température ambiante.

Cependant, pour ces tests, nous observons que les valeurs de temps de réponse sont inférieures aux valeurs pour la ligne chauffée en PTFE, cf. Figure 91. En effet, les valeurs pour la ligne chauffée en PTFE sont de 9,8 à 17 secondes, alors que celles pour le tube en PTFE, sont de 9 à 11 secondes. Cette différence s'explique car les tubes simples ne nécessitent pas de raccordement en inox entre les éléments d'injection (vanne manuelle 3 voies) et la ligne de prélèvement. La ligne chauffée possède un système de raccordement en inox d'une longueur importante, cf. Photo 5. On s'aperçoit donc ici de l'importance du système de raccordement sur le phénomène d'adsorption.



Photo 5 Système de raccordement en inox entre la vanne trois voies et la ligne chauffée

4.7. Influence du débit sur le temps de réponse

Deux débits d'injection d'ammoniac ont été testés: 2 et 4 L/min. Ces tests ont pour objectifs, d'observer l'impact du débit sur le temps de réponse à l'analyseur. Ces tests ont été effectués sur une seule ligne, la ligne en inox, à une température de 190°C (pour rappel, recommandée par le constructeur de ligne AVL).

Sur la *Figure 94*, on s'aperçoit que la courbe de l'ammoniac injecté à 4 L/min atteint la valeur seuil plus rapidement que celle pour l'ammoniac injecté à 2 L/min. De plus, sur la *Figure 95*, on observe qu'un débit de 2 L/min présente un temps de réponse particulièrement élevé pour la 1^{ère} injection. Et à l'inverse, on note qu'un débit à 4 L/min, permet d'atteindre la valeur seuil plus rapidement et permet d'atténuer le phénomène de rétention à la 1^{ère} injection. Ainsi, le débit a bien un impact sur le temps de réponse et le prélèvement de l'ammoniac.

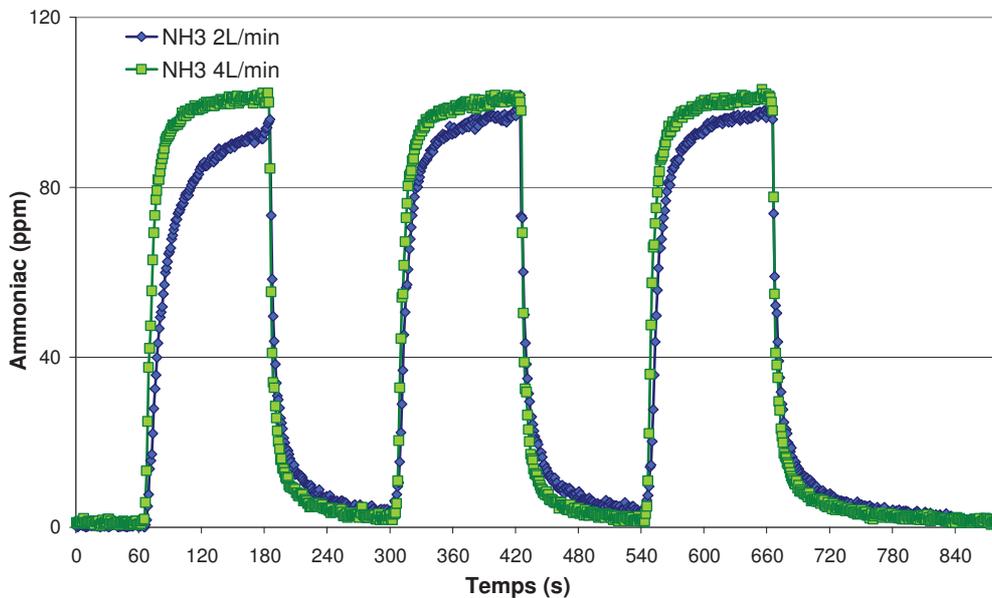


Figure 94 Quantité d'ammoniac (en ppm) en fonction du temps (secondes) injectée dans la ligne inox chauffée à 190°C, pour deux débits différents 2 et 4 L/min

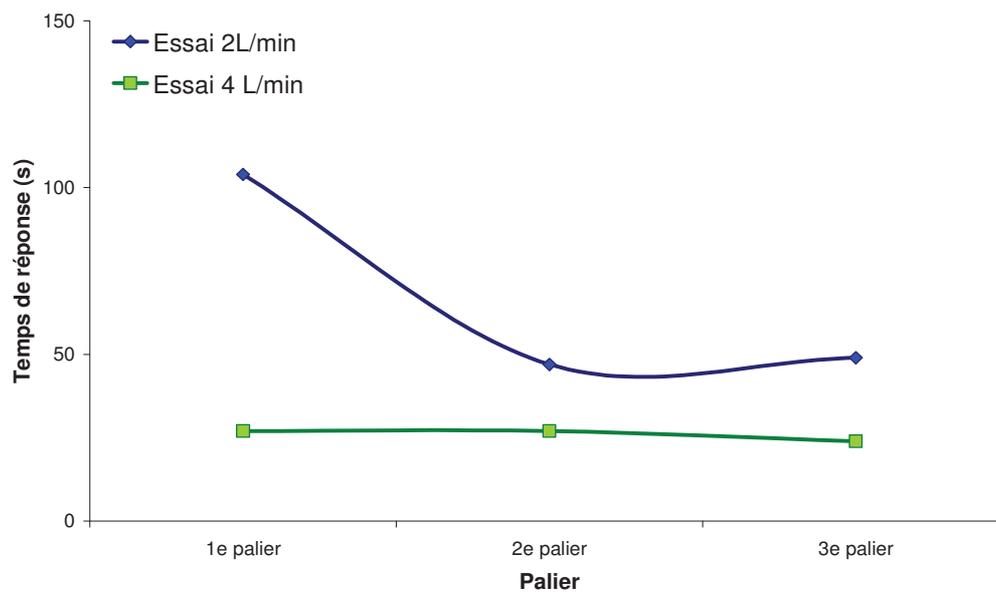


Figure 95 Temps de réponse en seconde des injections d'ammoniac dans la ligne inox chauffée à 190°C, pour deux débits différents 2 et 4 L/min.

5. Essais sur le chromatographe en phase gazeuse

5.1. Présentation des essais

Une campagne de laboratoire, avec des mesures de chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'observer également des phénomènes d'adsorption d'ammoniac dans des tubes de PTFE à 30°C et ainsi de confirmer les premiers résultats obtenus lors des essais précédents.

Le moyen d'essai utilisé est un chromatographe en phase gazeuse Varian 3400, dédié à la séparation de produits, basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Nous avons détourné l'utilisation normale de ce chromatographe pour n'utiliser que son système d'analyse TCD (Thermal Conductivity Detection) et le four cf. *Figure 96*. La colonne de séparation est remplacée par un tube de prélèvement en PTFE de longueur 50 m. Le four est utilisé pour chauffer le gaz qui est injecté dans le tube de prélèvement. Le gaz injecté est de l'ammoniac à 10% en volume dans l'azote.

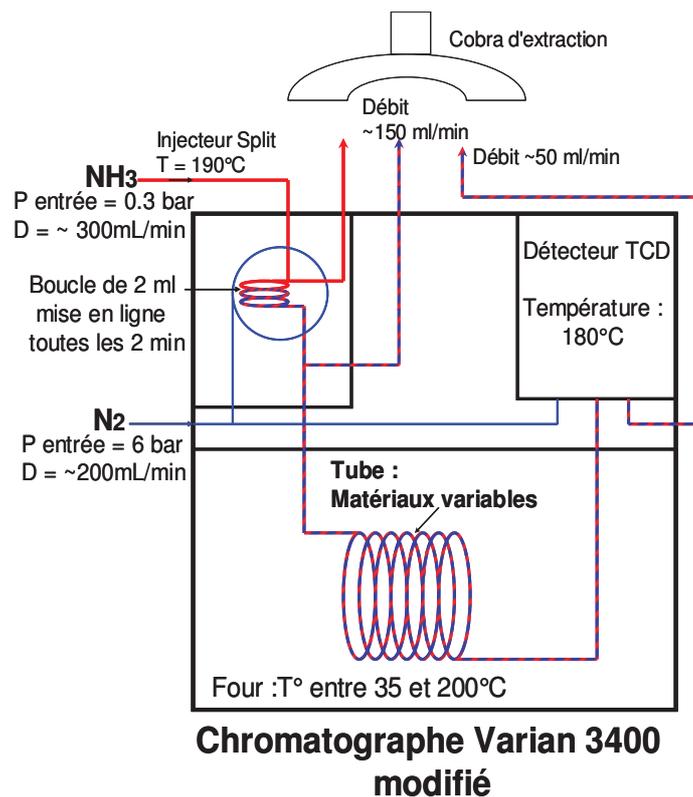


Figure 96 Chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 modifié

Ce système nous permet de tester le prélèvement d'ammoniac injecté dans un tube en PTFE de prélèvement chauffé. Cette méthode nous permet de faire varier les températures, les débits, les tubes

de prélèvement et leurs longueurs. L'objectif de ces essais est de tester différents matériaux, longueurs et températures et d'observer la rétention d'ammoniac.

L'ammoniac est injecté sous forme d'impulsions de volume constants (2mL), selon une méthode d'injection comprenant 4 paliers d'ammoniac de 3 minutes alternés de passages à l'azote pendant 3 minutes, cf. *Figure 97*.

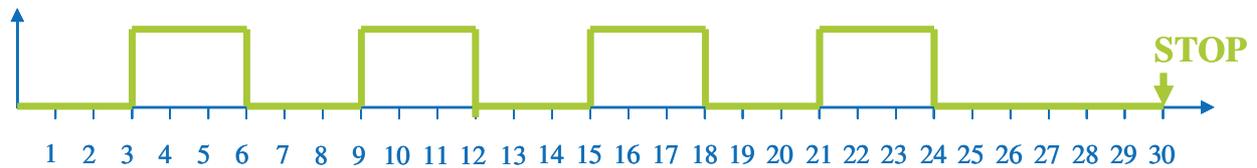


Figure 97 Méthode d'injection de l'ammoniac

5.2. Résultats

Lors de tests d'injection d'ammoniac à travers un tube en PTFE de 50 m, chauffée à 30°C, nous avons observé qu'au fur et à mesure des essais, les valeurs des aires de pic augmentaient, cf. *Figure 98*. Pour rappel, les aires de pics sont directement proportionnelles aux quantités d'ammoniac mesurées.

Pour l'essai 1, le premier de la suite d'essais, les valeurs d'aire de pic d'ammoniac sont comprises entre 77,4 et 108 mvoltxs. Pour l'essai 2, ces valeurs sont comprises entre 110 et 129. De même, l'essai 3 présente des valeurs supérieures à l'essai précédent. Ainsi, au fur et à mesure des essais, le tube de prélèvement se sature, l'ammoniac adsorbé empêche la rétention, et donc l'ammoniac mesuré à l'analyseur est en quantité plus importante. Ces résultats confirment les résultats précédents.

De plus, pour l'essai 4, effectué le lendemain du jour où les essais 1 à 3 ont été effectués, les valeurs d'aire de pic d'ammoniac sont comprises entre 77,3 et 104 mvoltxs. Nous constatons que les valeurs sont identiques à celles de l'essai 1. Un courant d'azote a été maintenu entre l'essai 3 et l'essai 4. Ce phénomène est expliqué par le fait que l'adsorption dans un tube en PTFE est un phénomène non permanent et qu'un flux d'azote permanent permet de désorber l'ammoniac.

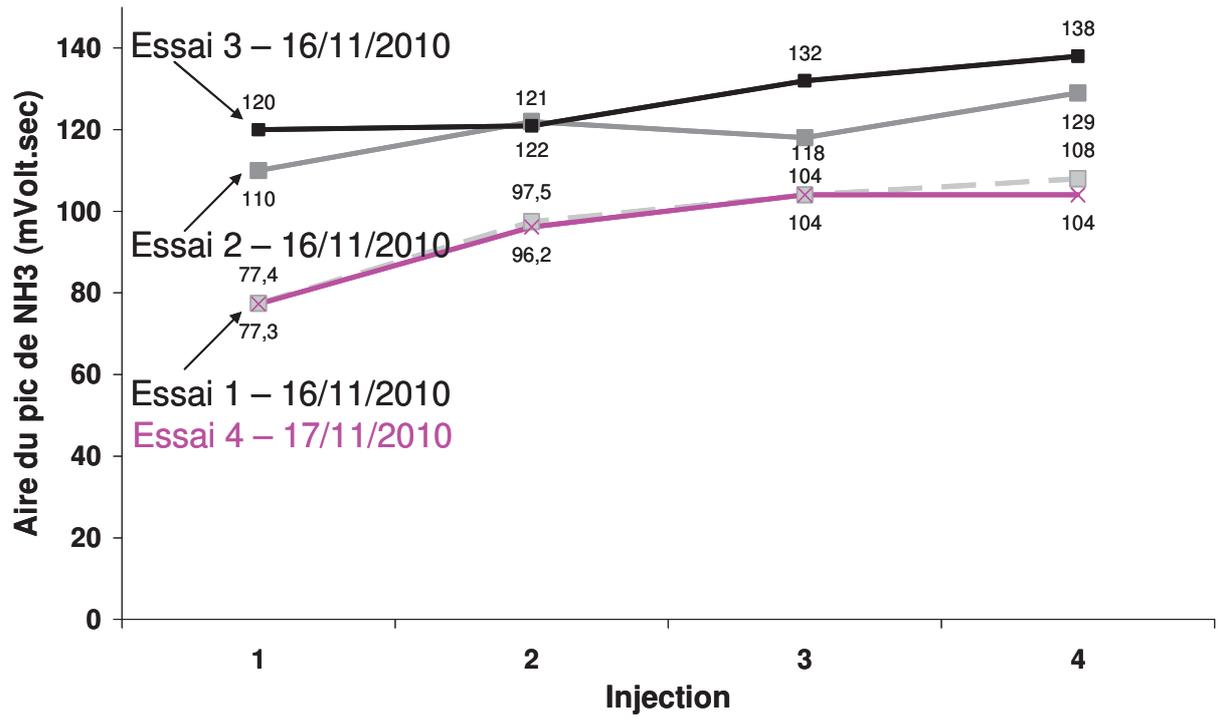


Figure 98 Aire du pic d'ammoniac en mVolt×sec en fonction du nombre d'injection

6. Essais au Banc à gaz Synthétiques (BGS)

Au cours des essais sur les lignes de prélèvement présentés dans 2 (Chapitre IV), l'injection de gaz se faisait à température ambiante. Afin de compléter nos données sur l'ammoniac, nous avons réalisé deux campagnes de mesures sur un Banc à Gaz Synthétiques (BGS). Ce dispositif permet de faire des essais dans des conditions proches de celles rencontrées dans les gaz d'échappement tout en maîtrisant la température et la composition des gaz. Les essais se sont déroulés à l'IFP Énergies nouvelles sur le site de Solaize, au sein du département moteur R1050R.

Généralement le Banc à Gaz Synthétiques est utilisé pour effectuer des tests sur le comportement de catalyseurs sous flux de gaz synthétiques. Nous souhaitons obtenir des informations sur l'impact de la température, sur la mesure d'ammoniac, sur le matériau et la température optimale pour le prélèvement de gaz chauds contenant de l'ammoniac, tout en minimisant au mieux les phénomènes d'adsorption. Toutes ces expériences nous permettront d'acquérir des données sur le temps de réponse, ainsi que sur l'adsorption en fonction des matériaux, des longueurs et des températures des lignes. Le BGS a donc été utilisé pour sa fonction première c'est à dire, générer des flux de gaz synthétiques dont les débits, les concentrations et la température étaient maîtrisés. De plus en remplaçant le catalyseur, par des petits morceaux de tubes de différentes compositions, nous avons pu avoir accès à des informations sur l'impact des matériaux. Différents polymères PTFE, PFA (PolyFluoroAlkoxy), PEEK (PolyEther Ether Ketone), FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) ont été choisis pour leur résistance à haute température, jusqu'à 260°C. Ces polymères ont ainsi été testés dans des études comparatives d'adsorption. Cette démarche entraine dans le cadre du développement de matériaux innovants pour améliorer les systèmes de prélèvement des gaz d'échappement de moteur Diesel équipé de catalyseur SCR.

Des analyseurs disposés en sortie de banc permettaient de mesurer la concentration des gaz en sortie. Le prélèvement des gaz était réalisé avec une ligne en PTFE, car c'est celle qui avait présenté le moins de phénomènes d'adsorption de NH₃, lors des essais précédents.

6.1. Dispositif expérimental

Le banc à gaz synthétiques est composé de quatre éléments principaux, cf. *Figure 99*:

- des rampes (rampe 1 et rampe 2) équipées de débitmètres massiques qui permettent d'injecter des gaz à une concentration connue en entrée du système. Le passage d'une rampe à l'autre permet de faire des basculements entre gaz neutre (N₂) et mélange réactionnel. Ce passage se fait à l'aide d'électrovannes commandées par le système d'acquisition (Morphée)

- des vaporisateurs qui permettent d'injecter un mélange de gaz à haute pression
- un four qui permet de réguler la température des gaz en entrée
- un réacteur en quartz placé à l'intérieur du four, contenant habituellement une carotte de catalyseur pour les tests catalytiques. Lors de nos essais nous n'avions pas de catalyseur.

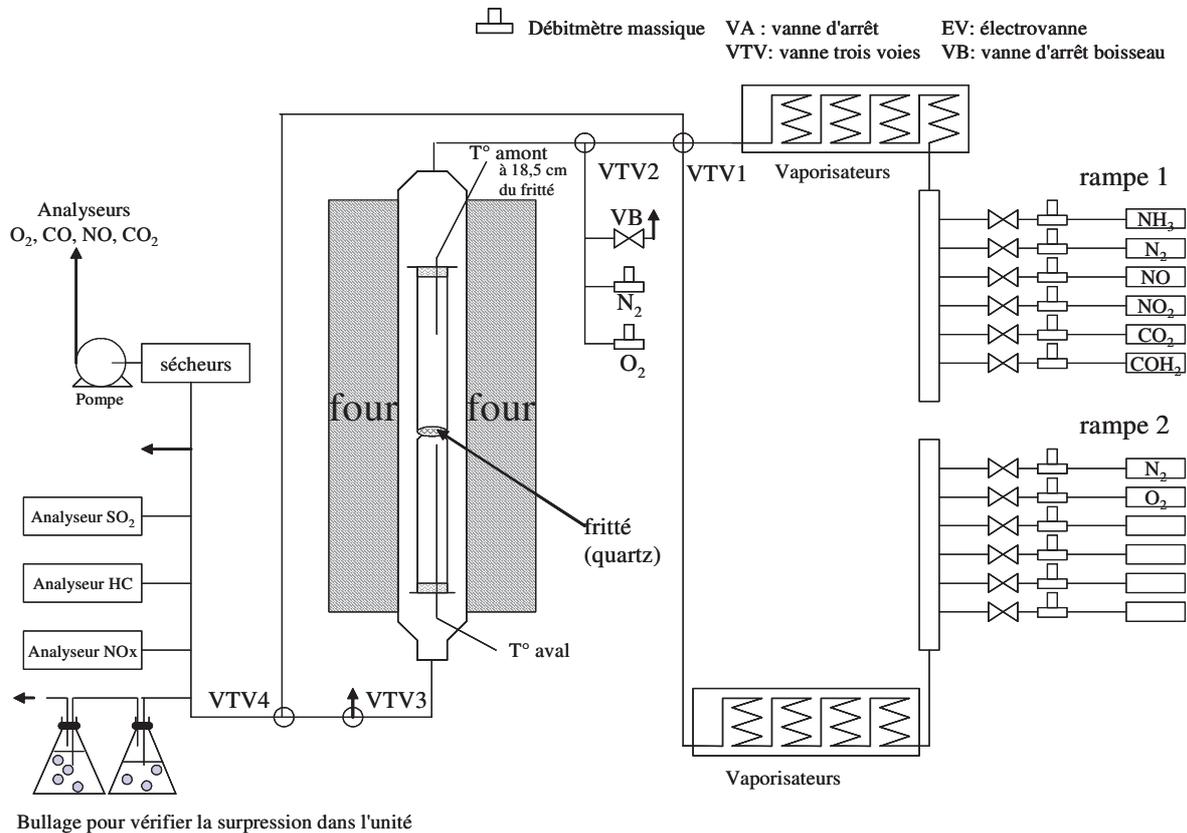


Figure 99 Schéma du banc à gaz synthétiques avec T° amont et T° aval, les thermocouples placés à l'intérieur du réacteur

Les lignes du BGS sont principalement composées d'inox. Les différentes unités du banc (lignes, vaporisateurs, four) peuvent être chauffées. L'injection des gaz se fait via les rampes 1 ou 2. Les gaz injectés arrivent dans les vaporisateurs, puis sont introduits grâce aux lignes dans le réacteur qui est chauffé par le four. Enfin les gaz arrivent aux différents analyseurs. Avant l'analyseur, une partie du gaz passe par les unités de bullage, pour vérifier que les unités sont bien en surpression. Classiquement le BGS est équipé d'analyseurs de NO_x, HC, SO₂, O₂, CO, NO et CO₂ après passage à travers d'un sécheur.

Pour analyser la concentration d'ammoniac, la baie FTUV (EXM 400 Téthys Instrument) est disposée en sortie de banc. L'analyseur d'ammoniac est étalonné chaque jour par de l'ammoniac étalon à 100 ± 2 ppm. Une ligne de prélèvement en PTFE de longueur 3 m et de diamètre interne 6 et externe 8mm

(Witzenmann), déjà utilisée lors des essais précédents cf. partie 2, est employée pour prélever le gaz en sortie du BGS et l'acheminer jusqu'à la baie FTUV. En effet, lors de la campagne d'essais sur les cannes chauffées, la ligne de prélèvement en PTFE avait clairement montré ses avantages en terme de temps de réponse et d'adsorption de NH₃.

Des thermocouples placés en amont du four à 18,5 cm du fritté et en aval à quelques millimètres du fritté nous permettent de suivre l'évolution de la température. Ils sont représentés sur la *Figure 99*.

Les résultats sont principalement exprimés en "temps de réponse de l'analyseur", il s'agit toujours de l'addition du temps de transfert du gaz à l'intérieur de la ligne, du temps de réponse de l'analyseur jusqu'à obtenir un signal ainsi que le temps de rétention du produit dans la ligne de prélèvement.

6.2. Essais

De même que précédemment, un essai consiste en des injections de mélange de gaz étalon alternées avec des injections de gaz inerte (azote pur). Un test comprend deux ou trois injections de gaz étalon. La seule différence est que grâce au BGS, il est possible de faire varier les quantités injectées dans le mélange.

Chaque essai est répété trois fois pour une meilleure précision. Comme on a pu le voir dans les essais précédents (partie 2), le premier essai fait toujours office de "blanc" car il présente un maximum d'adsorption du à la saturation des lignes de prélèvement par l'ammoniac. La différence par rapport aux essais précédents est qu'ici nous disposons d'une électrovanne, qui permet une meilleure répétabilité des essais. En effet, avec la vanne trois voies manuelle, les essais étaient plus sujets aux erreurs de manipulation.

Il s'est avéré, dès les premiers essais, que deux minutes suffisaient pour obtenir un palier stable d'ammoniac en entrée d'analyseur et que deux minutes d'injection d'azote permettaient de purger la ligne du BGS et revenir à la ligne de base. Ainsi ce mode d'injection a été conservée et chaque test comprend 3 pulses d'ammoniac de 2 minutes alternés avec des injections d'azote de 2 minutes, cf. *Figure 100*.

Injection du mélange de gaz

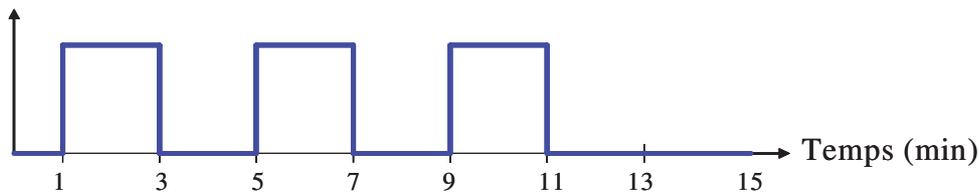


Figure 100 Méthode d'injection de mélange de gaz contenant l'ammoniac

La dernière injection d'azote est prolongée jusqu'au retour du signal à la ligne de base initiale afin de purger les lignes et de désorber l'ammoniac. L'information sur la désorption est ainsi toujours disponible.

Les gaz utilisés pour les injections sont:

- NO pur fourni par Air liquide dans une bouteille B50. La quantité demandée était de 100%, le résultat obtenu est de 99,99% de NO, avec une incertitude relative de $\pm 1\%$ (azote et gaz N_xO_y).
- NH_3 4000 ppm dilué dans l'azote fourni par Air Liquide dans une B50. L'écart de réalisation est de 3760 ± 190 ppm, avec une incertitude relative de $\pm 5\%$. La stabilité était de 12 mois.

Le débit de gaz est fixé à 15,36 L/min, pour le mélange d'ammoniac et d'azote qui est injecté par la rampe 1. Ce débit est suffisant pour obtenir une réponse en un temps correct, et permet de ne pas consommer trop de produit. Ce débit est ajusté via le logiciel Morphée qui contrôle le banc. Le débit de l'azote seul est fixé à 15,34 L/min, injecté par la rampe 2. Avant chaque essai, le débit total est mesuré pour chaque flux (rampe 1 et 2), à l'aide d'un débitmètre massique.

Dans un premier temps, l'objectif des essais est de caractériser le banc d'étude, afin de connaître les temps de réponse dans les différentes unités du banc. Pour les essais en sortie de rampe, une vanne trois voies permet d'effectuer les injections alternées entre les gaz, comme les injections sont effectuées manuellement un petit temps de décalage doit être pris en compte selon les essais. Pour tous les autres essais, une électrovanne permet d'effectuer ces basculements. Concernant les essais en sortie du four avec changement du mode d'injection, l'injection ne passe plus par l'électrovanne, elle est alternée en modifiant les débits directement à la consigne des débitmètres massiques (via Morphée).

6.2.1. Essais sur les différences de concentrations selon le point de prélèvement dans le BGS (avec le tube en PTFE)

Les essais avec les tubes en PTFE permettent d'obtenir des informations sur les quantités d'ammoniac qui transitent dans les différentes parties du BGS, au cours d'essais "à blanc". Pour cela, les tubes en PTFE sont disposés au niveau des différentes unités de la ligne du BGS, et acheminent les gaz vers l'analyseur d'ammoniac Téthys. Les points de piquage dans le banc sont indiqués sur la *Figure 101*.

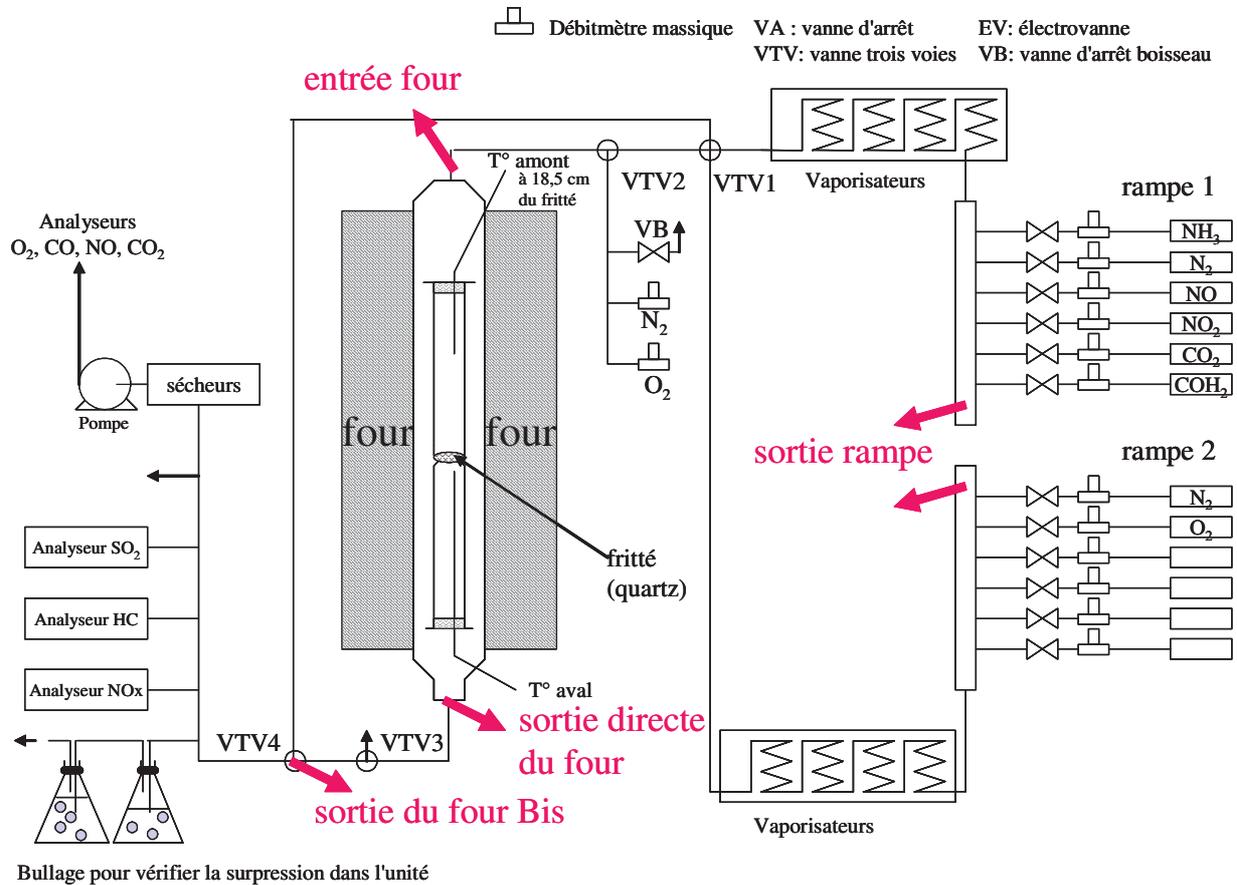


Figure 101 Schéma du banc à gaz synthétiques, avec les points de prélèvement des gaz au cours des essais de détermination des différences de concentration dans le BGS

A l'aide d'un assemblage de tubes en PTFE, de longueur totale environ 6 m, des prélèvements dans la ligne du BGS ont été effectués à différents niveaux de la ligne, tout d'abord sur des gaz à température ambiante puis sur des gaz chauds, cf. *Figure 102*.

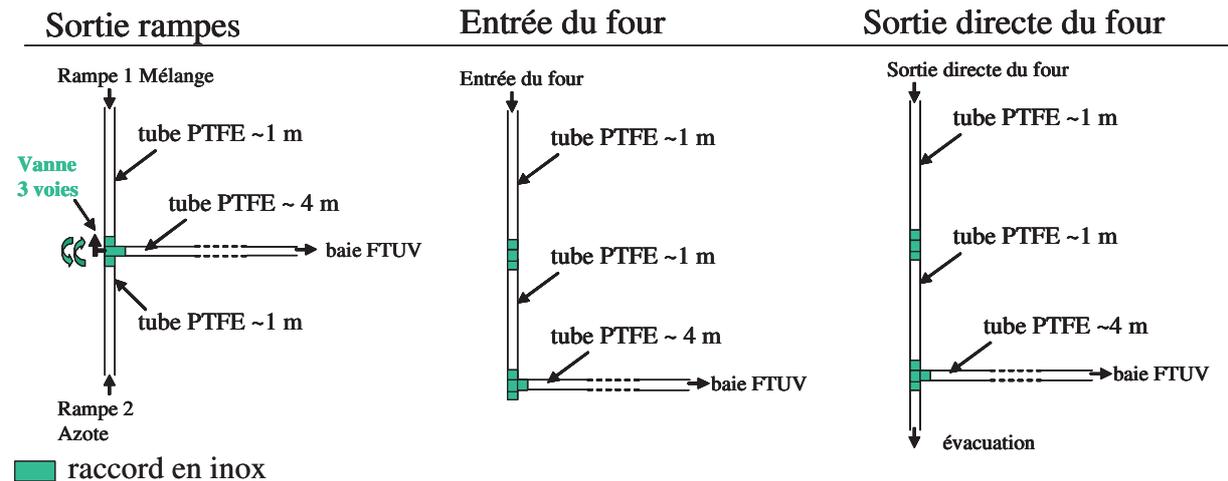


Figure 102 Schéma des différentes configurations de l'assemblage des tubes en PTFE en sortie des points de prélèvement dans le BGS

Les températures de gaz à tester ont été choisies afin qu'elles correspondent aux températures courantes à la sortie des gaz d'échappement d'un moteur Diesel lors d'un cycle NMVEG. En effet, lors des essais sur véhicule SCR (cf. *Figure 59*, Chapitre III), les températures à l'échappement (Temperature downstream) varient d'environ 160 à 260°C. De plus, durant les essais à froid, non représentés ici, la température du gaz d'échappement est comprise entre 25 et 160°C, soit 60°C pour la température intermédiaire ciblée. Ainsi, les températures de gaz 60, 160 et 260°C sont testées lors de cette campagne.

La liste des différents essais est détaillée dans le *Tableau 20*.

Point de piquage	Température lignes	Température vaporisateurs	Température four	Vanne d'injection	Température gaz
Sortie de rampe	-	-	-	vanne 3 voies manuelle	25°C
Entrée du four	-	-	-	électrovanne	25°C
Sortie directe du four	-	-	-	électrovanne	25°C
Sortie directe du four	110 °C	-	-	électrovanne	60°C
Sortie directe du four	110 °C	110°C	-	électrovanne	70°C
Sortie directe du four	110°C	290°C	185°C	électrovanne	160°C
Sortie directe du four	110°C	290°C	295°C	électrovanne	260°C
Sortie directe du four	110°C	290°C	-	uniquement rampe 1	60°C
Sortie du four bis	-	-	-	électrovanne	25°C

Tableau 20 Détails des essais avec l'assemblage des tubes en PTFE

Pour chaque configuration, on a des températures de gaz différentes en entrée du réacteur. Plus il y a d'unités chauffées et plus la température globale du gaz sera élevée. Par exemple, si les lignes du BGS sont chauffées à 110°C, on obtiendra une température globale de gaz à 60°C, alors que si les lignes sont chauffées à 110°C et les vaporisateurs à 110°C, on obtient une température globale de gaz de 70°C.

6.2.2. Essais avec la canne chauffée en PTFE

Les essais avec la canne chauffée en PTFE permettent d'obtenir des informations sur le temps de réponse de l'ammoniac injecté dans cette ligne. Les essais sont effectués tout d'abord à température ambiante afin de comparer avec les essais de la campagne de mesure sur les systèmes de prélèvement type "canne chauffée". Les détails des essais sont décrits dans le *Tableau 21*.

Pour cela, la canne chauffée en PTFE est disposée, soit à la sortie directe du four, soit à la sortie du four bis du BGS (cf. *Photo 6*). Elle achemine les gaz vers l'analyseur d'ammoniac Téthys.

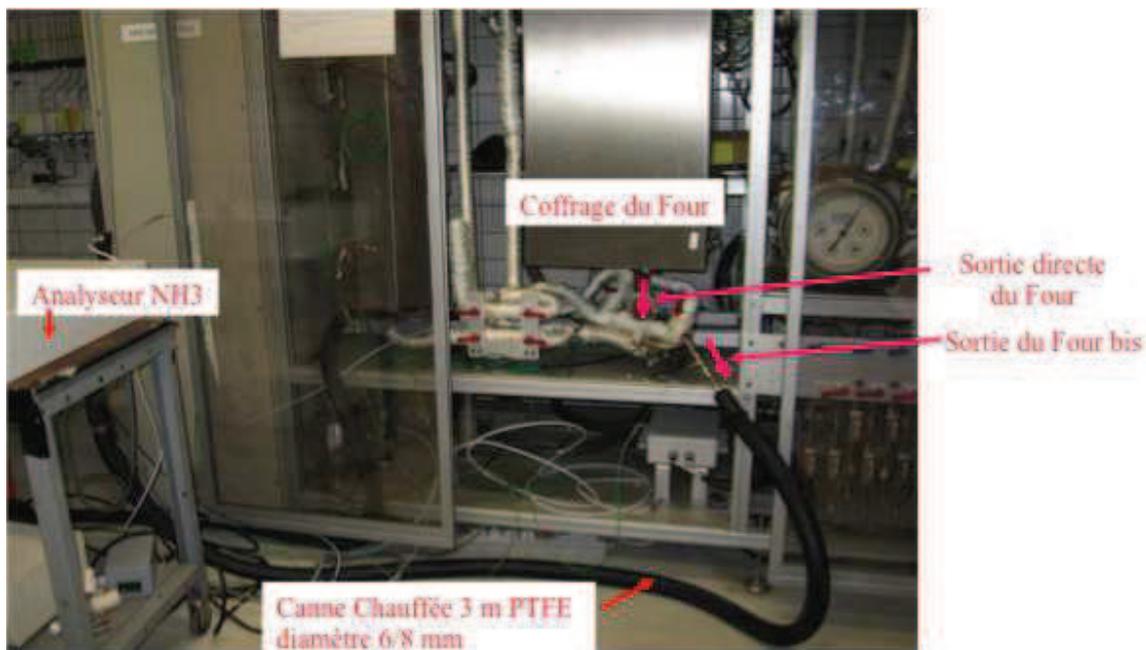


Photo 6 Représentation du branchement de la canne chauffée en PTFE, 3 m, 6/8 mm de diamètre, à la sortie du four bis et à l'analyseur FTUV

Point de piquage	Température des lignes du BGS (°C)	Température des vaporisateurs du BGS (°C)	Température du four du BGS (°C)	Températures de canne chauffée PTFE (°C)	Température de gaz (°C)
Sortie du four bis	-	-	-	ambiant-40-100-150-190-150-	25

				100-40	
Sortie du four bis	110	290	185	ambient-40-100-150-190	160
Sortie du four bis	110	290	295	ambient-40-100-150-190-150	260
Sortie directe du four	-	-	-	ambient-100	25
Sortie directe du four	110	290	185	ambient	160

Tableau 21 Détails des essais avec la canne chauffée en PTFE

6.2.3. Essais avec les matériaux polymères à l'intérieur du réacteur

Le but des essais avec les matériaux polymères est de comparer les valeurs des temps de réponse pour chacun des matériaux exposés à un flux d'ammoniac. Les matériaux utilisés dans un premier temps sont le PTFE (Polytétrafluoroéthylène) et le PFA (PolyFluoroAlkoxy), ce dernier a été choisi pour servir de comparaison avec le PTFE (matériau utilisé dans les lignes chauffées commerciales) et pour sa résistance à haute température (260°C). Ces matériaux sont connus dans la littérature pour adsorber faiblement l'ammoniac

Nous avons à notre disposition des tubes de chaque matériau, de diamètres différents:

- PTFE 6/8 mm (interne/externe) (fournisseur Fisher Scientific)
- PFA 5,6/8 mm (interne/externe) (fournisseur Fisher Scientific)

Pour faire ces études comparatives d'adsorption, les tubes de chacun des matériaux sont découpés en morceaux de largeur 2 mm afin d'obtenir une surface exposée équivalente à la surface d'un tube de prélèvement de longueur 3 m et de diamètres 6/8 mm. Ces matériaux sont positionnés à l'intérieur du réacteur du BGS, cf. *Figure 103*, exposés à des températures variables et au flux de gaz contenant de l'ammoniac.

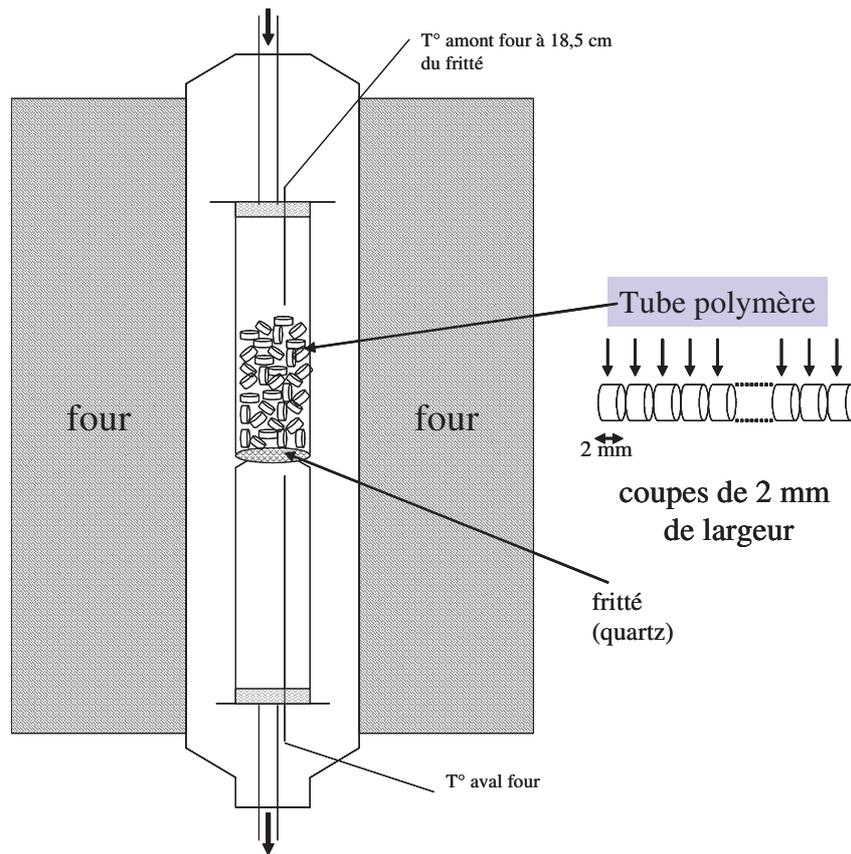


Figure 103 Coupe du réacteur contenant les découpes du tube polymère de 2 mm de largeur

Les essais consistent en des injections d'ammoniac par la même méthode d'injection que les essais précédents. La canne chauffée positionnée en sortie du four bis achemine les gaz à l'analyseur Téthys. Les températures de gaz choisies pour les tests sont 25°C (température ambiante) et 160°C. La température à 260°C n'a pas été retenue car la gamme de température d'utilisation du PTFE est comprise entre 29 et 232°C. La température de la canne chauffée est fixée à 100°C, car lors de la campagne de mesure sur les systèmes de prélèvement type "canne chauffée", il semblait que la température optimale de prélèvement d'ammoniac était de 113°C. Le détail des essais est explicité dans *Tableau 22*. Pour chacun des matériaux polymères, deux tests sont effectués.

Point de piquage	Température des lignes du BGS (°C)	Température des vaporisateurs du BGS (°C)	Température du four du BGS (°C)	Températures de canne chauffée PTFE (°C)	Température de gaz (°C)
Sortie du four bis	-	-	-	100	25
Sortie du four bis	110	290	185	100	160

Tableau 22 Détails des essais avec les matériaux polymères PTFE et PFA

Au cours d'une deuxième campagne de mesure sur BGS, nous avons pu tester les tubes suivants:

- PTFE 6/8 mm (interne/externe) (fournisseur Fisher Scientific)
- PEEK 1,6/3,2 mm (interne/externe) (fournisseur Fisher Scientific)
- FEP 4,8/6,4 mm (interne/externe) (fournisseur Fisher Scientific)

Le PEEK et le FEP nous permettent d'effectuer des comparaisons avec le PTFE (matériau utilisé dans les lignes chauffées commerciales) et sont résistants à haute température (jusqu'à 260°C). Pour chacun des matériaux polymères, deux tests ont été effectués à température de gaz ambiante.

Point de piquage	Température des lignes (°C)	Température des vaporisateurs (°C)	Température du four du BGS (°C)	Températures de ligne PTFE (°C)	Température de gaz (°C)	NH3 (ppm)
Sortie du four bis	-	-	-	113	25	100
Sortie du four bis	-	-	-	113	25	400

Tableau 23 Détails des essais avec les matériaux polymères PTFE, PEEK et FEP

6.3. Résultats

Dans un premier temps, l'objectif des essais est de caractériser le banc d'étude, afin de connaître les temps de réponse dans les différentes unités du banc

De même que pour la campagne d'essais avec les lignes chauffées (partie 2), nous avons observé une rétention d'ammoniac à la 1^{ère} injection ainsi qu'une amélioration du temps de réponse en augmentant le débit.

6.3.1. Différence entre « entrée » et « sortie » du banc

Dans un premier temps, il s'agit de caractériser les différences en concentration entre chaque unité du banc, et de vérifier en particulier s'il existe des pertes de produit entre l'entrée dans le banc et la sortie du réacteur. La caractérisation s'effectue à l'aide d'un même tube en PTFE servant à acheminer les gaz d'un point donné dans le banc jusqu'à la baie FTUV.

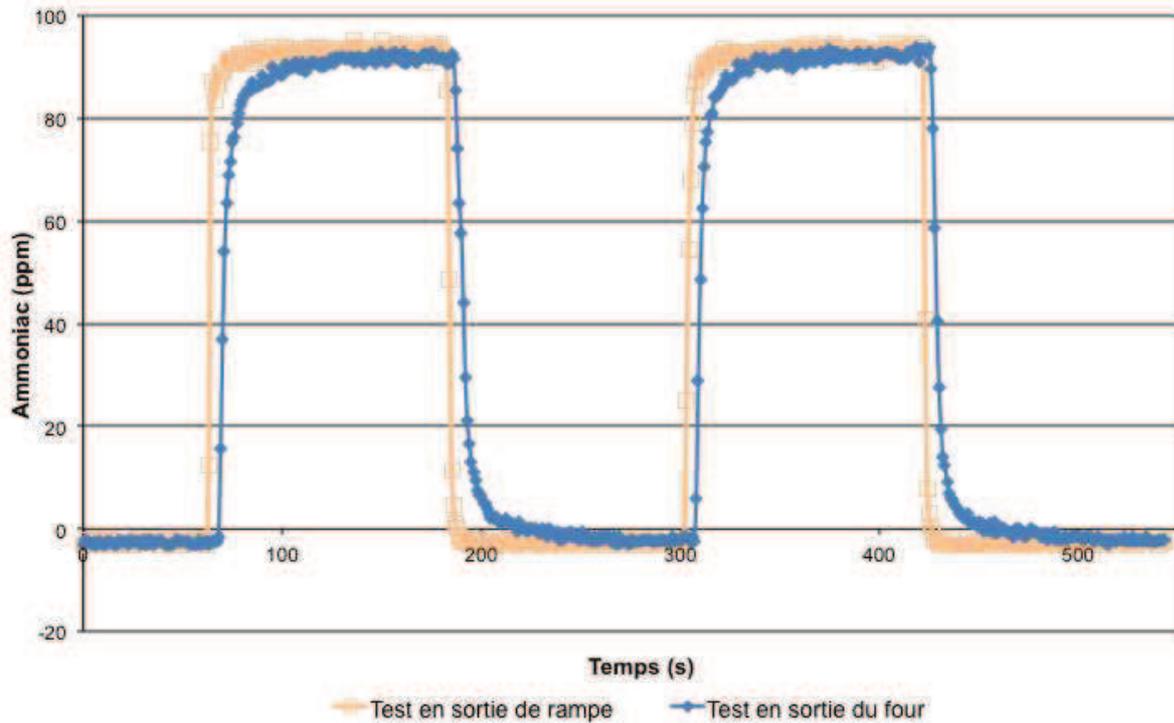


Figure 104 Quantité d'ammoniac (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Ammoniac 100 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.

On observe sur la Figure 104, que les courbes en sortie du réacteur et en sortie de rampe d'injection ne présentent pas de différence en termes de quantité d'ammoniac, seule une différence en temps de réponse est observée. La différence en temps de réponse correspond au temps de transfert entre l'entrée dans la rampe d'injection du BGS et la sortie du réacteur. Elle est de 10 à 20 s pour l'ammoniac à 100 ppm injecté à température ambiante.

Pour l'ammoniac à 400 ppm, la différence en temps de réponse est de 4 à 7 s, cf. Figure 105.

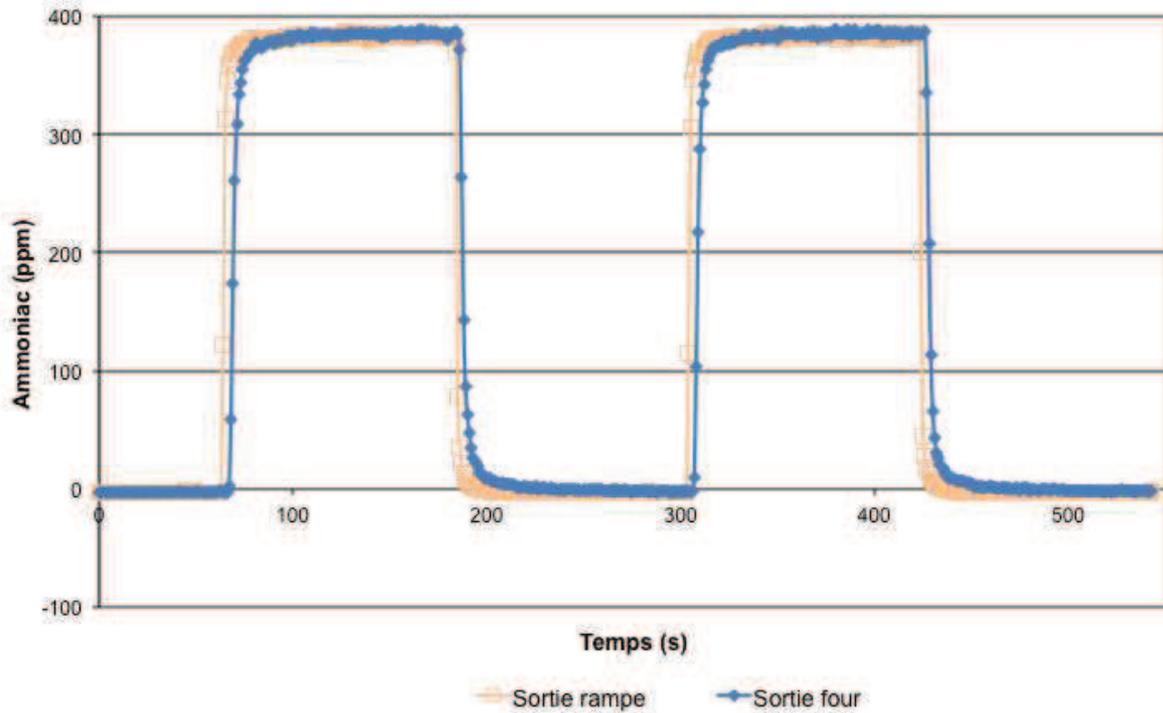


Figure 105 Quantité d'ammoniac (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Ammoniac 400 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.

Nous observons que le NH_3 400 ppm "passive d'avantage" la ligne par rapport à NH_3 100 ppm. Le fait que l'essai à 100 ppm de NH_3 ait précédé celui à 400 ppm n'a donc pas d'influence, surtout avec 20 mn de purge entre les deux.

De même, pour le monoxyde d'azote, cf. Figure 106, il ne semble pas exister de différences entre les deux courbes au niveau de la quantité mesurée. La différence en temps de réponse à température ambiante est par contre de 5 à 10 s.

On observe que les essais pour le NH_3 400 ppm et pour le NO 400 ppm présentent quasiment les mêmes écarts en temps.

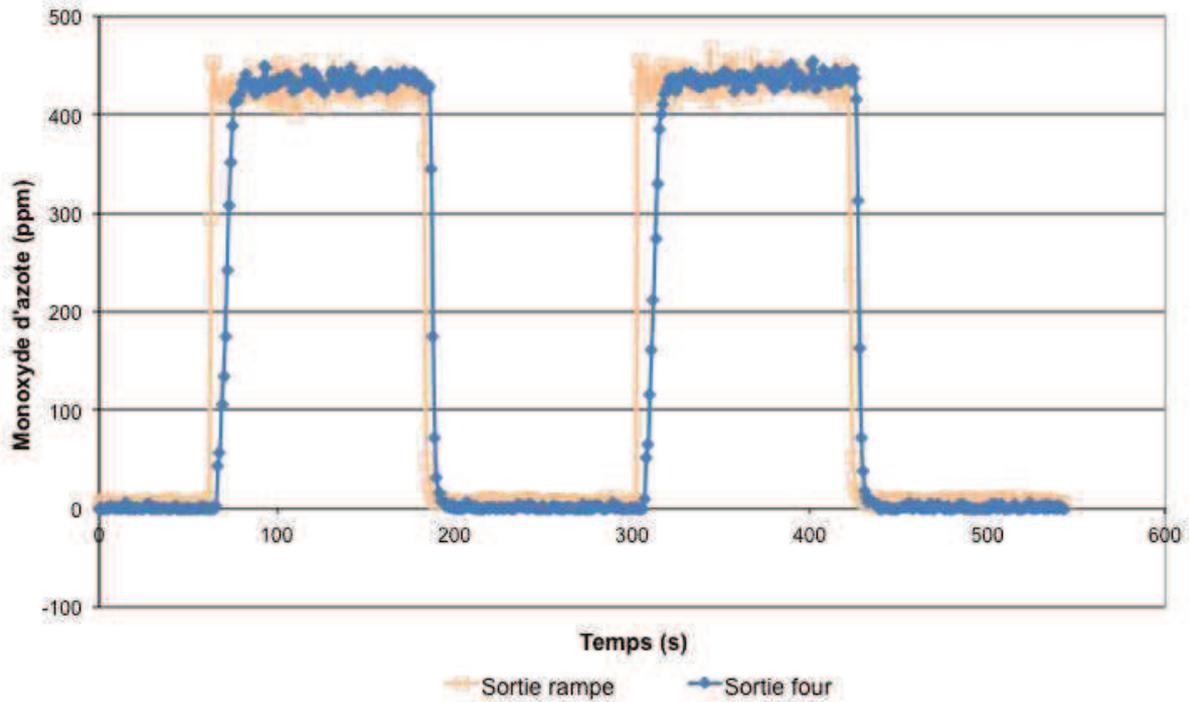


Figure 106 Quantité de monoxyde d'azote (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais Monoxyde d'azote 400 ppm avec le tube en PTFE en sortie de rampe et du four du BGS. Température ambiante; débit 10 L/min.

Nous pouvons donc en déduire le temps de transfert dans le banc qui a été calculé en effectuant la soustraction entre temps de réponse entre sortie du four et entrée dans le BGS. Il est de 14,5 s pour l'ammoniac 100 ppm, 6,7 s pour l'ammoniac 400 ppm, 11 s pour le NO 400 ppm. La Figure 107 permet de représenter les temps de réponse de tous les essais sur un seul graphe et donc de comparer les temps entre eux. On s'aperçoit que concernant l'entrée du BGS, les trois essais présentent un temps comparable à environ 2 secondes près. Par contre, en sortie de BGS, les temps de réponse se détériorent surtout pour l'ammoniac 100 ppm, c'est ce que nous avons pu constater précédemment.

On observe que le temps de réponse est multiplié par 3 ou 5 entre l'entrée dans le BGS (injection des rampes) et la sortie du four. Les retards sont accentués entre l'entrée dans le BGS et la sortie.

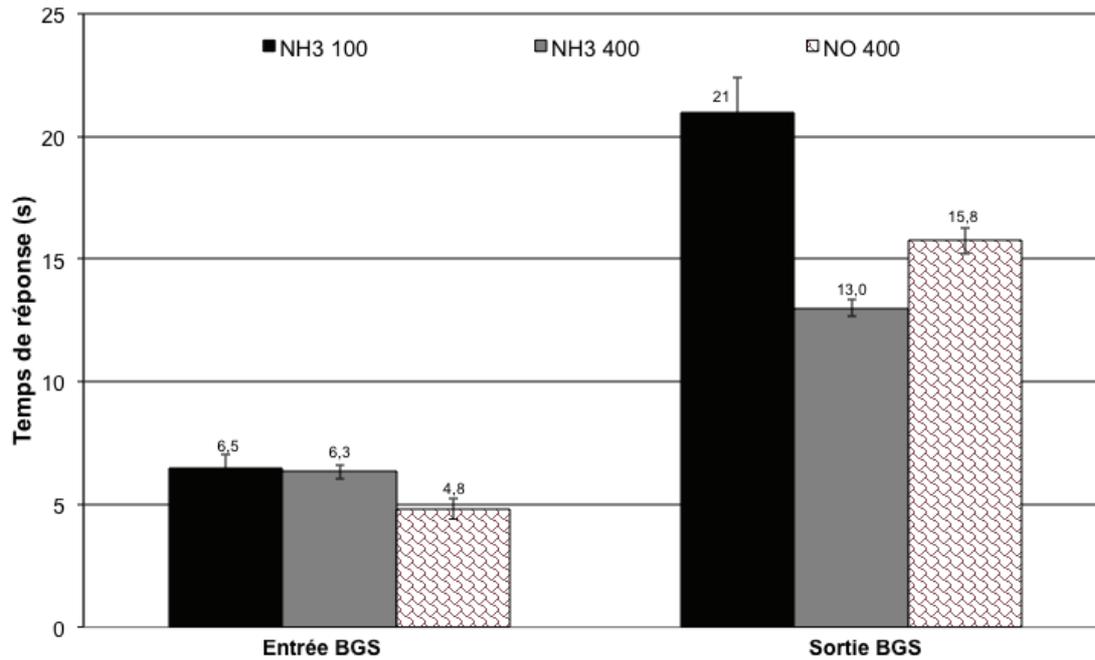


Figure 107 Temps de réponse moyen (moyenne effectuée sur 3 essais) pour les essais à l'ammoniac 100 et 400 ppm et au monoxyde d'azote 400 ppm, pour des mesures en entrée du BGS et en sortie

De plus, les quantités injectées théoriques et les quantités mesurées en sortie de rampe ont été comparées dans le Tableau 24.

Essais	Quantité théorique (ppm)	Quantité mesurée (ppm)
Ammoniac 100	$100 \pm 5\%$	$94 \pm 1\%$
Ammoniac 400	$400 \pm 5\%$	$383 \pm 1\%$
Monoxyde d'azote 400	$400 \pm 1\%$	$432 \pm 1\%$

Tableau 24 Comparaison des quantités théoriques et mesurées injectées dans les rampes

Les quantités mesurées représentent en fait la moyenne des valeurs mesurées au niveau du palier stabilisé. On s'aperçoit que les valeurs mesurées sont très différentes des valeurs théoriques, en effet, les injecteurs effectuent le mélange avec des écarts relativement importants. Ainsi, pour l'ammoniac 100 ppm, l'écart est de 6%, pour l'ammoniac 400 ppm de 4,2%, et pour le monoxyde d'azote 400 ppm de 8%. Il s'agit de noter l'écart de concentration pour chaque espèce pour la suite des essais. Comme chaque essai a été répété trois fois, une erreur relative a été calculée entre les valeurs des essais, elle est de 1% pour chaque essai avec un gaz différent.

Par la suite, nous souhaitons savoir quel est le meilleur choix de température pour prélever de l'ammoniac chauffé comme en sortie de l'échappement d'un moteur.

6.3.2. Résultats pour les essais avec la ligne chauffée

Nous avons ensuite souhaité comparer les temps de réponse pour les injections de gaz pour différentes températures de gaz et de lignes. Les températures de gaz testées sont: la température ambiante, 160 et 260°C. Les températures de ligne testées sont : 113 et 190°C. Sur la *Figure 108*, on observe que les temps de réponse pour l'ammoniac à 100 ppm pour des températures ambiantes présentent les plus grands écarts. Il semblerait que la ligne chauffée à 113°C présente un meilleur temps de réponse pour le prélèvement d'ammoniac à température ambiante. Les erreurs de mesure ont été calculées en effectuant l'écart relatif entre deux injections pour chaque essai qui a été répété deux fois.

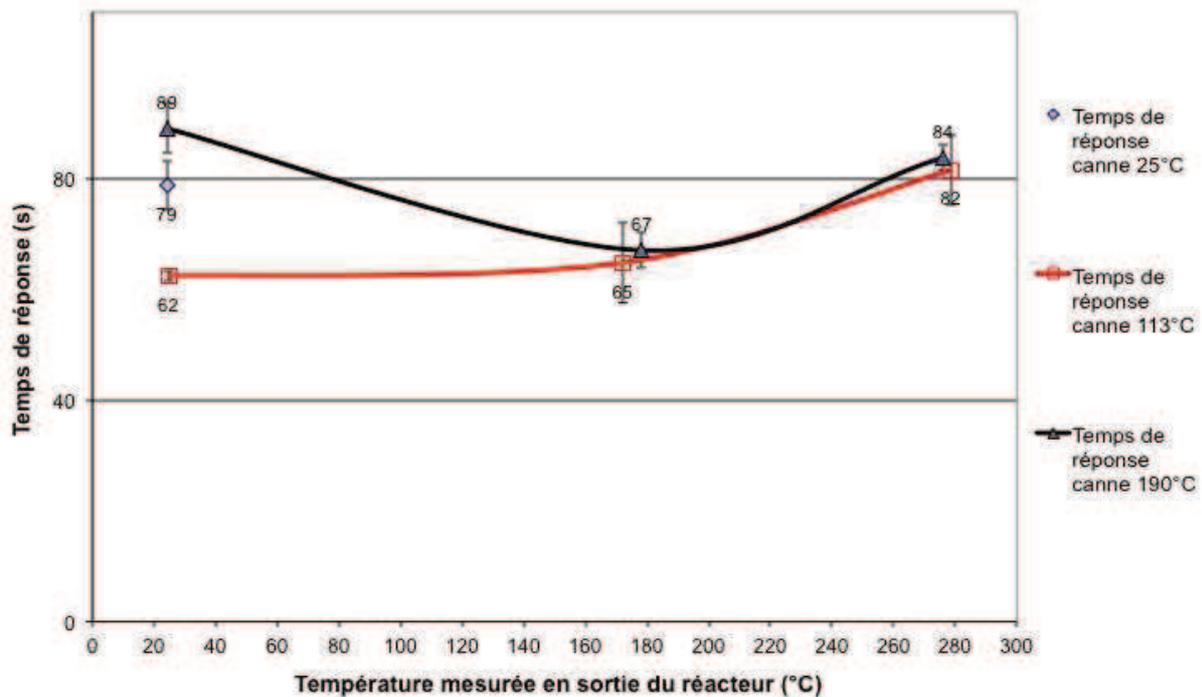


Figure 108 Comparaison des temps de réponse pour le NH₃ 100 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes

Pour l'ammoniac à 400 ppm, cf. *Figure 109*, on observe que les temps de réponse sont plus performants que ceux pour l'ammoniac 100 ppm. De plus, des écarts en temps important ont été observés pour des températures de 260°C. La ligne à 113°C semble être plus performante pour prélever des gaz à 260°C.

Concernant le NO à 400 ppm, cf. *Figure 110*, les temps de réponse présentent très peu d'écart. Ce gaz n'est donc pas sujet à un phénomène d'adsorption quelque soit sa température.

Pour tous ces essais, nous avons bien veillé à l'ordre dans lequel ils ont été effectués, en effet, l'ammoniac s'adsorbant dans les lignes lors d'un premier essai peut fausser les résultats des essais suivants.

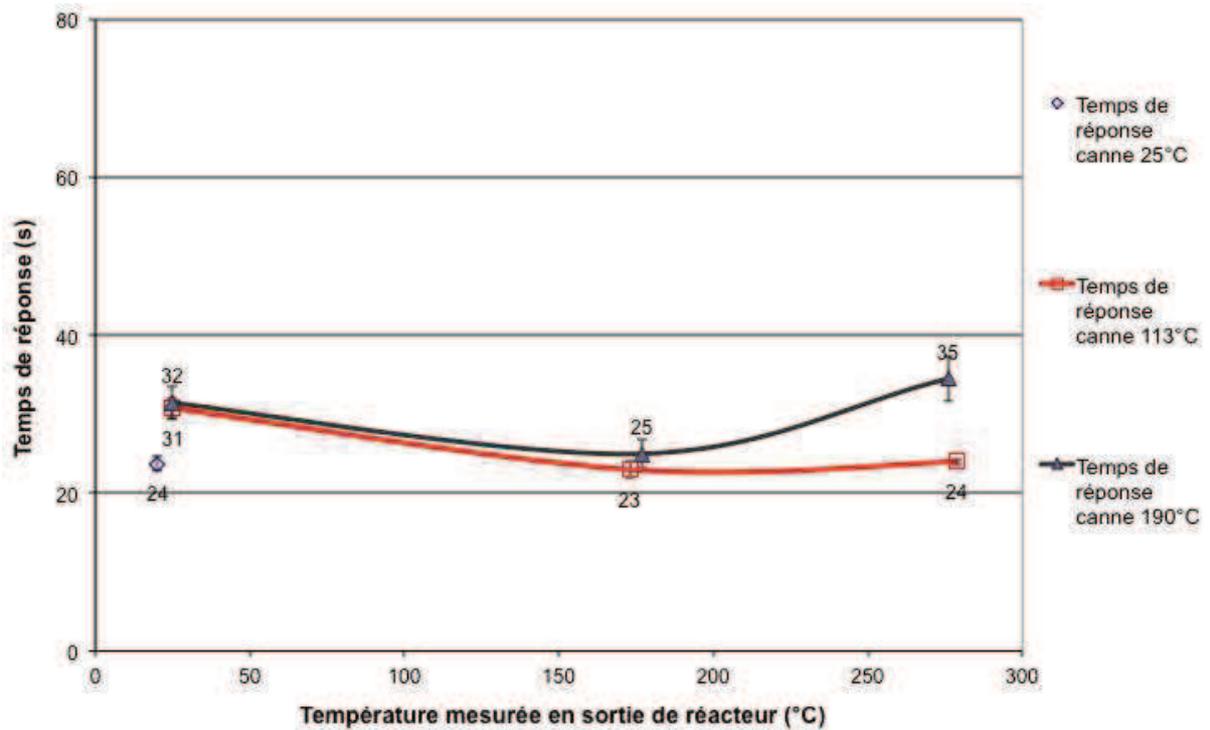


Figure 109 Comparaison des temps de réponse pour le NH_3 400 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes

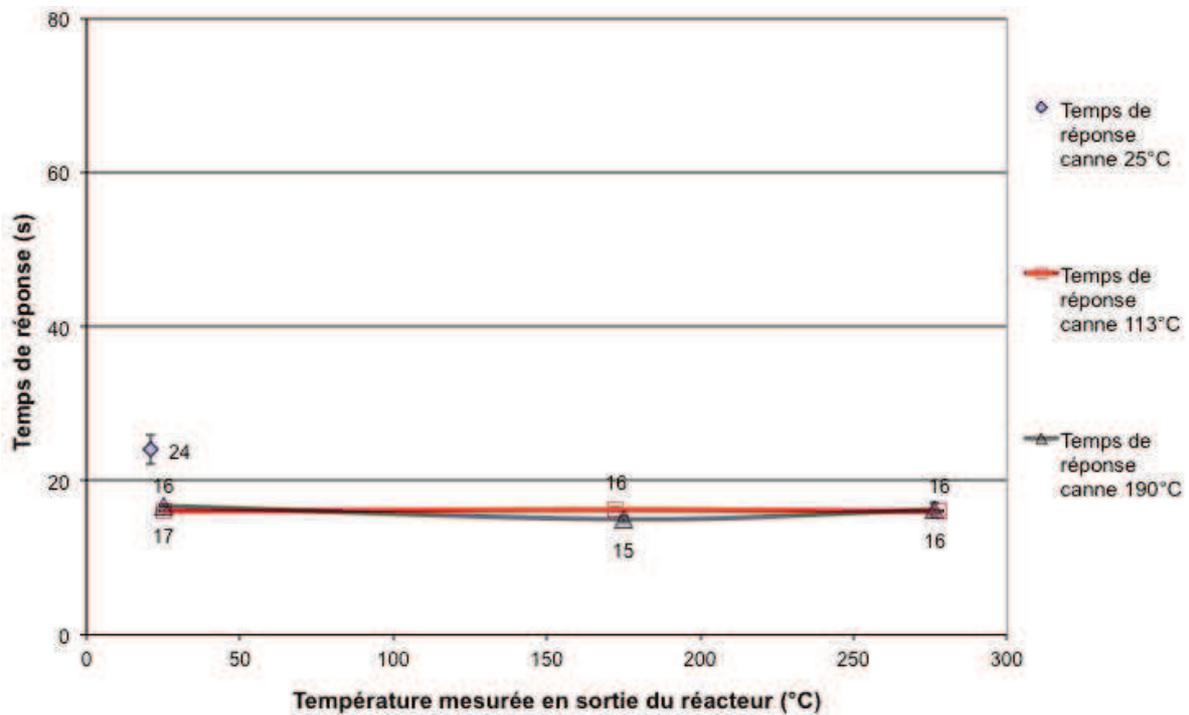


Figure 110 Comparaison des temps de réponse pour le NO 400 ppm pour différentes températures de gaz et de lignes

Globalement selon les moyennes, on s'aperçoit que les températures de canne les plus adéquates pour prélever se situent autour de 160°C. Les mêmes conclusions émises précédemment sont observées. L'ammoniac en faible quantité (100 ppm) est plus difficile à prélever quelque soit la température de gaz et de ligne, ce qui pose des problèmes car dans la technologie SCR il s'agit de prélever de très faibles quantités d'ammoniac.

6.3.3. Résultats pour les essais avec les polymères

Dans un premier temps, la comparaison entre le PFA et le PTFE a été effectuée pour deux températures d'injection d'ammoniac : 25 et 160°C, cf. *Figure 111*.

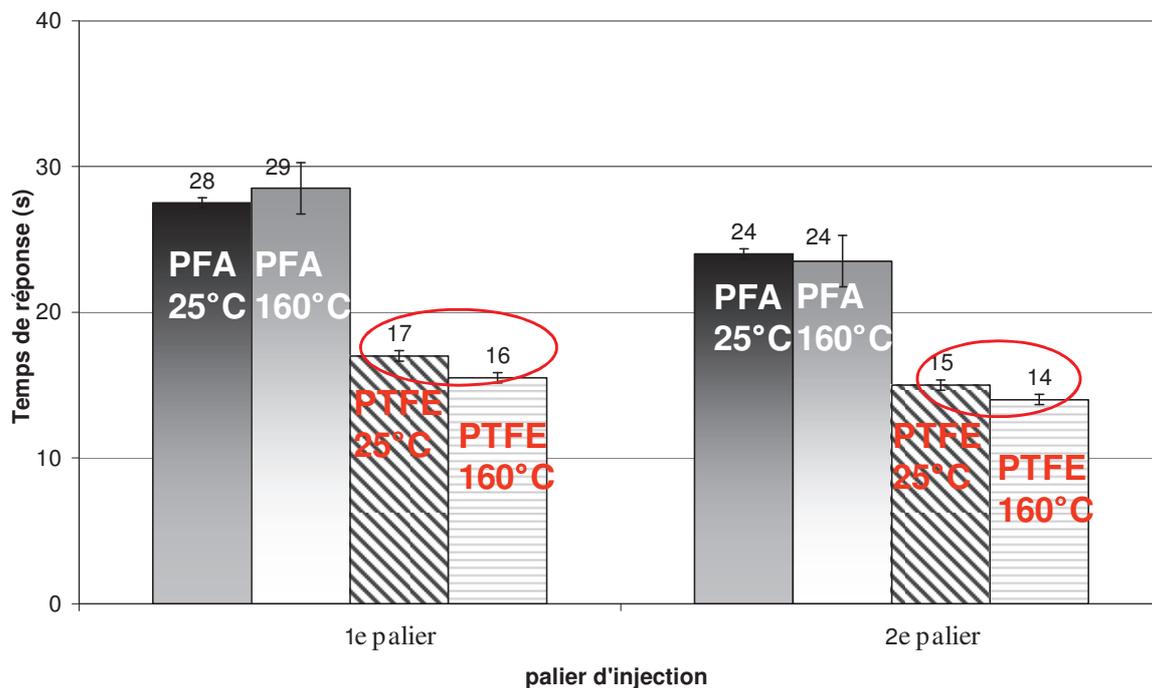


Figure 111 Temps de réponse (secondes) pour 1^{er} et 2^{ème} paliers d'injection d'ammoniac à différentes températures pour les essais de comparaison des matériaux polymères PFA et PTFE

Les essais avec le PFA présentent les temps de réponse les plus longs, le matériau le plus performant est donc le PTFE.

Dans un deuxième temps, les matériaux PEEK, FEP et PTFE sont ensuite comparés avec l'injection d'ammoniac à 100 et 400 ppm, cf. *Figures 112 et 113*. Dans les deux cas, nous observons que le matériau le plus performant est encore le PTFE. Il permet d'obtenir le maximum en concentration et en un temps plus rapide.

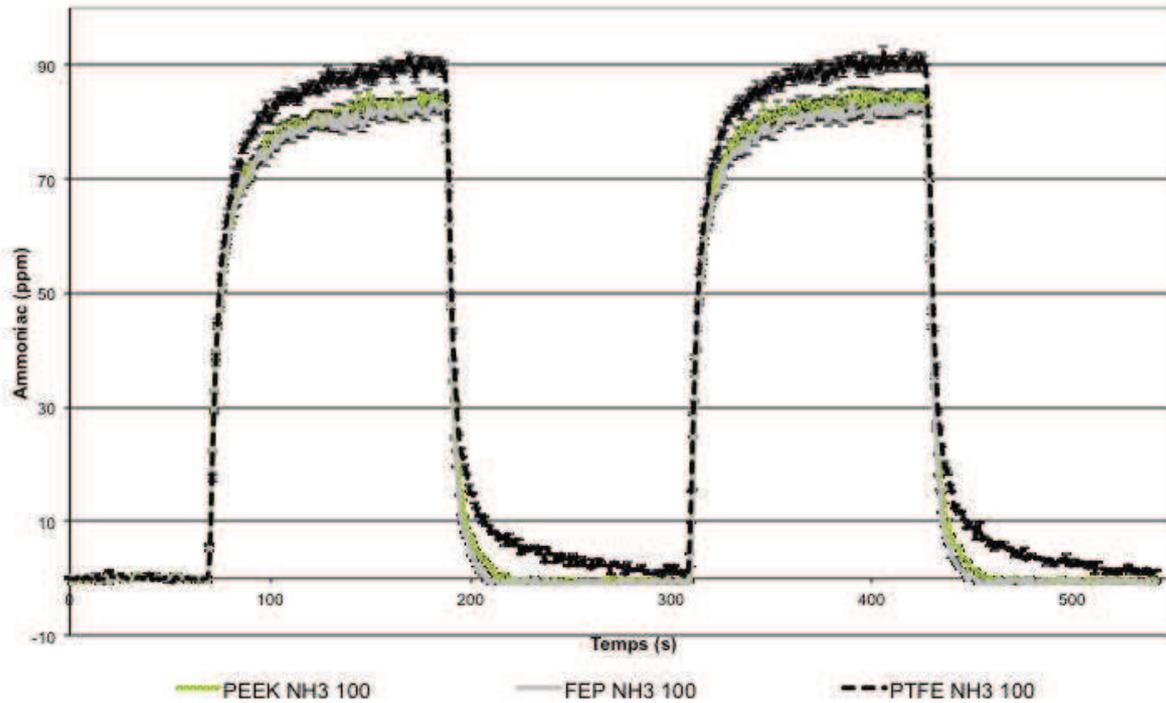


Figure 112 Quantité de NH_3 (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais d'injection de NH_3 100 ppm, comparaison des polymères PEEK, FEP et PTFE. Température ambiante; débit 15 L/min.

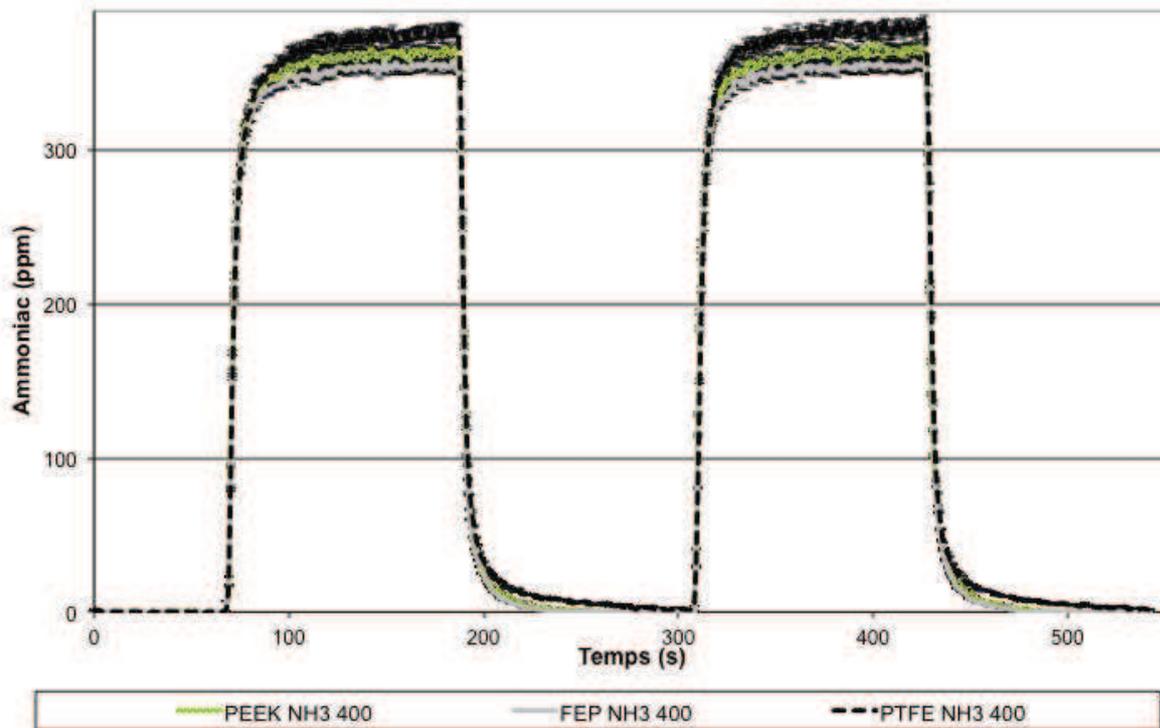


Figure 113 Quantité de NH_3 (ppm) en fonction du temps (secondes) pour les essais d'injection de NH_3 400 ppm, comparaison des polymères PEEK, FEP et PTFE. Température ambiante; débit 15 L/min.

Les temps de réponse pour les tests de comparaison des matériaux polymères indiquent que parmi ces essais, les temps de réponse les plus performants sont attribués au PTFE. Le PTFE semble être le matériau de choix pour le prélèvement d'ammoniac que le gaz soit à température ambiante ou à 160°C.

6.3.4. Discontinuité de température à la sortie du réacteur

Les thermocouples disposés à l'intérieur du réacteur et des lignes de prélèvement nous ont permis d'observer la discontinuité en température lorsqu'il y a interruption du chauffage des lignes, cf. *Figure 114*. Nous observons qu'entre la sortie du réacteur et l'entrée dans la canne chauffée, la température chute de plus de 200°C si la température initiale est à 280°C et de plus de 100°C si la température initiale est à 180°C. Il s'agit donc d'une perte très importante en température sur une distance relativement courte 25 cm de tube de jonction, non chauffée.

Un point froid peut donc représenter une discontinuité en température très importante dans un système de prélèvement.

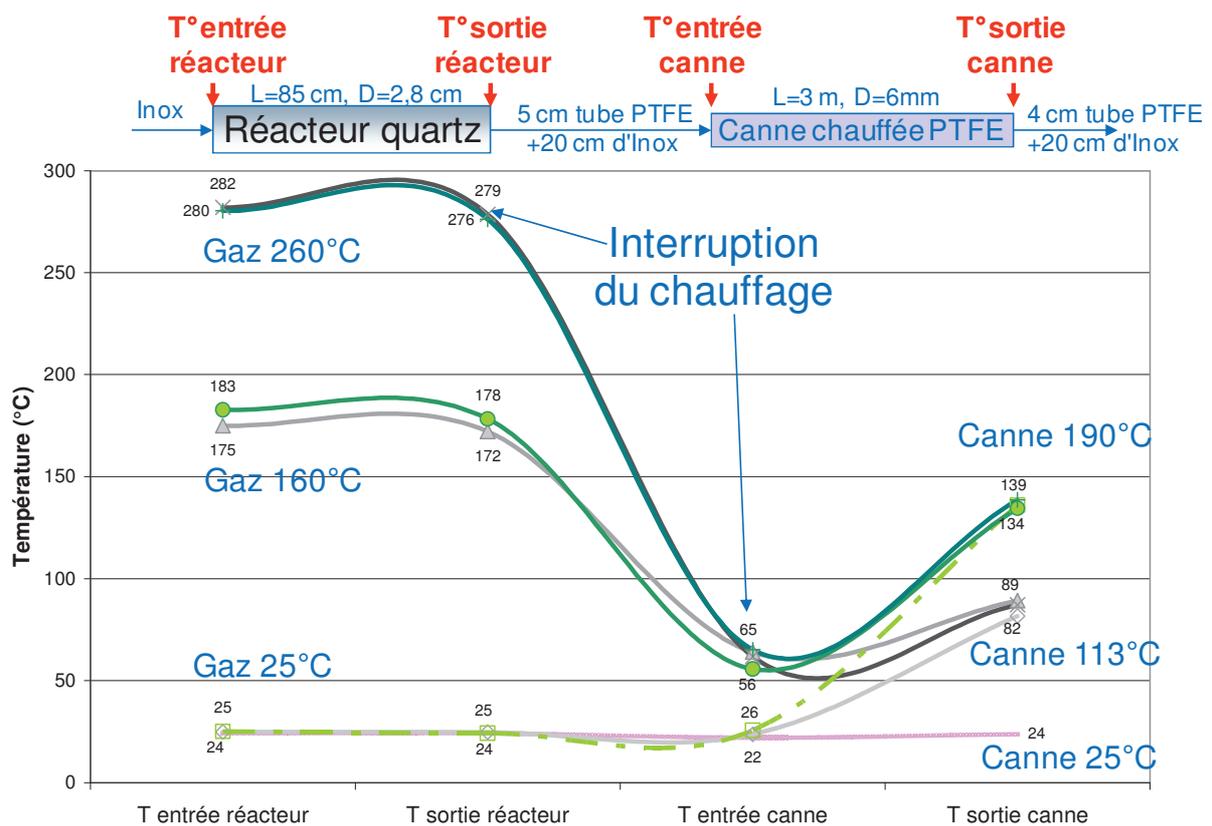


Figure 114 Température (en °C) en différents points entre le réacteur et la sortie de la ligne de prélèvement.

Or lors des campagnes de prélèvement de gaz sur véhicule, de nombreux points froids peuvent être présents sur une ligne de prélèvement. Une chute aussi importante en température peut engendrer des réactions chimiques qui sont à l'origine de la détérioration de l'échantillon ou de sa concentration, voir la création d'autres composés chimiques. Si nous souhaitons quantifier la composition chimique d'un gaz d'échappement, nous devons donc nous assurer de l'absence de points froids et d'une température régulière tout au long de la ligne de prélèvement.

7. Conclusion

Une première campagne d'essais avec la baie FTIR nous a permis d'obtenir des résultats sur le prélèvement de l'ammoniac à l'aide d'une ligne chauffée. Nous avons ainsi déterminé qu'il existe un phénomène d'adsorption d'ammoniac dans les lignes de prélèvement mis en évidence lors de la première injection de produit. En effet, cette première injection tend à montrer une diminution de la concentration d'ammoniac mesurée correspondant à une phase de passivation de la ligne. Plus la concentration en ammoniac est importante et plus la saturation de la ligne est rapide, améliorant ainsi le temps de réponse de l'appareil. La présence de lignes de longueur importante nuit au prélèvement et retarde le temps de réponse de l'appareil de mesure, de même que la présence de filtre. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser une ligne de prélèvement la plus courte possible. Cependant, la ligne Horiba de longueur 6 m semblait être très performante, du probablement au fait que la ligne est neuve. De plus, l'ammoniac est le gaz (parmi ceux étudiés) qui s'adsorbe le plus.

La campagne d'essai avec la baie FTUV nous a permis de confirmer certains résultats précédemment obtenus. Après comparaison des différents systèmes de prélèvement existant, nous avons pu conclure que le matériau optimum constituant une canne chauffée pour le prélèvement de l'ammoniac est le PTFE et qu'il existe un optimum en température pour limiter l'adsorption d'ammoniac, pour une température mesurée en sortie de ligne comprise entre 50 et 54°C. Actuellement, les essais normatifs de mesures de polluants sur véhicule en fonctionnement nécessitent des temps de réponse inférieurs à une dizaine de seconde. Les temps de réponse du système de prélèvement en PTFE se situent autour de 10 secondes pour une température mesurée en sortie de ligne comprise entre 50 et 54°C. Nous pouvons donc conclure sur la bonne adéquation de ce système de prélèvement avec les contraintes des procédures des normes automobiles. De même que la concentration, le débit d'injection influence également le temps de réponse. Une augmentation de débit améliore le temps de réponse.

Ensuite, une campagne de laboratoire, avec des mesures de chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'observer également des phénomènes d'adsorption d'ammoniac dans des tubes de PTFE à 30°C et ainsi de confirmer les premiers résultats obtenus lors de la campagne gaz étalon. De plus, ces essais

nous ont permis d'observer que ce phénomène d'adsorption est un phénomène non permanent et donc qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Au cours des essais au BGS, nous avons pu effectuer des essais de prélèvement de gaz contenant l'ammoniac à 25, 160 et 260°C, à l'aide de cannes chauffées à 113 et 190°C. Il s'avère que pour des températures de gaz, ambiante et chaude à 260°C, il est préférable d'utiliser une ligne chauffée à 113°C, pour ce qui est de la ligne chauffée en PTFE de longueur 3 m. Pour les autres températures de gaz et pour le monoxyde d'azote, aucune température de ligne améliorant le prélèvement n'a été relevée. Au cours, des essais avec les polymères disposés à l'intérieur du réacteur. Le PTFE présente un grand intérêt comparé aux autres polymères testés pour le prélèvement de l'ammoniac 100 et 400 ppm à température ambiante.

Concernant les mesures des températures, nous avons pu observer l'importance primordiale que peut représenter un point froid dans la ligne, et notamment dans les lignes de raccordement entre deux éléments. La chimie des gaz étant fortement dépendante de la température, le prélèvement peut donc être fortement perturbé par ces changements de températures brusques.

Ainsi afin de faire évoluer le prélèvement dans les gaz d'échappement d'un moteur diesel équipé d'un catalyseur SCR, nous devons prendre en compte tous les phénomènes cités. Par la suite, il sera judicieux de n'utiliser que des cannes en PTFE pour ce type d'expériences.

CHAPITRE V.

Modélisation de l'adsorption de l'ammoniac

A quoi correspond le phénomène d'adsorption? Ce phénomène d'adsorption est-il exclusivement lié à l'ammoniac? Ce chapitre va tenter d'expliquer le phénomène d'adsorption que l'on a pu observer lors des chapitres III et IV, grâce à une étude des différents phénomènes d'adsorption décrits dans la littérature. Puis, la modélisation va permettre de créer un modèle de ligne en inox et en PTFE. Dans un premier temps, une calibration du modèle thermique est effectuée. Dans un second temps, les mesures de l'ammoniac injecté dans les lignes obtenues dans le chapitre IV sont comparées au modèle de ligne. L'objectif de cette partie est de confirmer certaines des hypothèses émises dans les chapitres précédents et de comprendre les phénomènes observés, voir si on retrouve l'effet de l'adsorption et de définir quels sont les paramètres les plus importants mis en jeu dans ces phénomènes.

1. Introduction

Toutes les expériences précédentes nous ont permis d'acquérir des données sur les temps de réponse des analyseurs, ainsi que sur l'adsorption en fonction des matériaux, des longueurs et des températures des lignes.

Le présent chapitre propose d'analyser ce phénomène d'adsorption en commençant par une étude bibliographique exposant les différents phénomènes existants et les différentes méthodes de calcul.

De plus, nous nous sommes servis du logiciel AMESim (Société LMS Imagine Lab) qui est un logiciel de simulation pour la modélisation et l'analyse de systèmes 1D multi-domaines. Nous avons utilisé la bibliothèque disponible à l'IFP Énergies nouvelles, "IFP Exhaust" permettant de modéliser une canalisation de type ligne d'échappement et dans laquelle des composants sont prédéfinis pour différents domaines physiques (tubes, pompes, coude...). Nous avons pu ainsi composer un modèle basé sur la physique et notamment sur le transfert thermique pour définir au mieux nos conditions de prélèvement, dans une représentation géométrique unidimensionnelle. Cette approche nous donne la possibilité de simuler le comportement du système de prélèvement sous injection de gaz. Ce logiciel offre une suite de simulation 1D pour modéliser la ligne de prélèvement et analyser l'écoulement et les pertes en ligne de l'ammoniac. Nous avons ainsi pu modéliser les lignes chauffées de type PTFE et inox et déterminer leur coefficient d'adsorption pour l'ammoniac en fonction de la température de prélèvement.

En premier lieu, nous souhaitons définir la notion d'adsorption.

2. Phénomène d'adsorption

2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz, de liquide, ou de solides dissous adhèrent sur des surfaces solides, les "adsorbants", selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène se traduit en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Le phénomène inverse de l'adsorption s'appelle la désorption.

Comparable à la tension de surface, l'adsorption est la conséquence de l'énergie de surface. Différents types de liaison peuvent être mis à contribution (ionique, covalente, métallique, Van der Waals, etc.) entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. La nature exacte de la liaison dépend des molécules impliquées dans l'adsorption. Généralement, les procédés d'adsorption sont classifiés selon deux phénomènes, la physisorption et la chimisorption :

- l'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, ayant une enthalpie d'environ 30 à 40 kJ/mol. La physisorption se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible. La vitesse de physisorption est grande et la substance adsorbée peut être totalement désorbée à la même température. Ne s'agissant que d'interactions électrostatiques faibles, il est possible d'observer une adsorption mono- ou multi-couches.

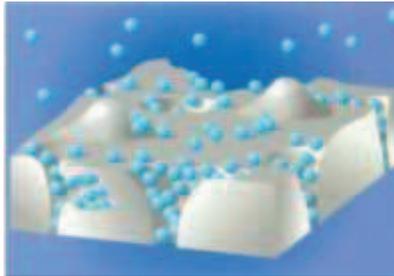


Figure 115 Adsorption physique [66]

- l'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, ayant une enthalpie de 100 à 400 kJ/mol. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire. Au contraire de la physisorption, les molécules sont fixées à la surface à l'aide de liaisons de valence éliminant totalement la possibilité d'adsorption multi-couches.



Figure 116 Adsorption chimique [66]

Les phénomènes d'adsorption se situent dans la zone interfaciale entre la phase solide et la phase gazeuse. Il a été montré que dans cette zone interfaciale, la concentration des molécules de gaz varie, il arrive que dans certains cas, la concentration augmente à tel point que le gaz passe en phase liquide au plus près du solide. Le gaz se condense ainsi sur le solide. Par la suite deux cas se présentent, la physisorption et la chimisorption. Le *Tableau 25* permet d'établir la frontière entre physisorption et chimisorption. On notera en particulier les valeurs pour le fer qui nous intéresse plus particulièrement.

Adsorbant	Molécule sorbée	Physisorption Chimisorption (kJ·mol ⁻¹)		T (°C)
Fer	oxygène	17	500	- 183
	CO	30	130	-78
ZnO	hydrogène	5	-	- 191
			85	-200
Cuivre	hydrogène	4	-	78
		-	-	-50
		-	90	160-300

Tableau 25 valeurs d'enthalpies de physisorption et de chimisorption (kJ.mol⁻¹) [67]

Le Tableau 25 montre que la physisorption de l'oxygène sur le fer nécessite 17 KJ/mol, alors que la chimisorption en nécessite 500.

Différentes isothermes peuvent décrire le phénomène d'adsorption. L'isotherme se traduit comme la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant en fonction de la pression du gaz adsorbé, à température constante. La quantité adsorbée est pratiquement toujours normalisée par la masse de l'adsorbant pour permettre une comparaison entre les différents matériaux.

Dans la suite de ce travail, nous allons être concernés uniquement par la physisorption qui régit l'adsorption des gaz dans les lignes d'échappement et de prélèvement. C'est pourquoi seuls les modèles se référant à ce phénomène seront brièvement évoqués. L'équation la plus classique pour décrire les isothermes d'adsorption, est le modèle de Langmuir (1916).

2.2. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [68] décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption.

Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption monomoléculaire d'un gaz sur une surface homogène. Il se forme l'équivalent d'un film de fluide qui recouvre plus ou moins la surface du solide. La formation de ce film est soumise à deux processus opposés, l'adsorption et la désorption. L'adsorption est conditionnée par la vitesse des collisions des molécules gazeuses avec la surface du métal. La vitesse de formation du film est donc étroitement liée à la théorie cinétique des gaz et plus particulièrement à l'énergie cinétique des molécules et donc à leur température.

L'isotherme est semi-empirique et dérive d'un mécanisme cinétique s'appuyant sur quatre hypothèses:

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption sont équivalents.

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- Toute adsorption se produit à travers le même mécanisme.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule. Au maximum d'adsorption, seule la monocouche se forme, les molécules ne se déposent pas sur d'autres déjà adsorbées, elles s'adsorbent seulement sur une surface libre.

La vitesse d'adsorption dépend du nombre de collisions des molécules du gaz avec la surface et donc de la pression partielle de ce gaz. Quant à la vitesse de désorption est étroitement liée à la température du solide. En effet, l'énergie du réseau cristallin du solide permet aux molécules adsorbées de se détacher du métal et de retourner en phase gazeuse. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme:



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. Si θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, et p la pression partielle du gaz à l'équilibre, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A p (1 - \theta)$ et la quantité désorbée est $k_D \theta$. A l'équilibre, on a :

$$k_A p (1 - \theta) = k_D \theta \quad (\text{Eq. V- 2})$$

Et donc en développant et en isolant θ , on obtient:

$$\theta = \frac{k_A p}{k_D + k_A p} \quad (\text{Eq. V- 3})$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant :

$$K = \frac{k_A}{k_D} \quad (\text{Eq. V- 4})$$

On a donc:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{Eq. V- 5}).$$

Puisque, par hypothèse il se forme une monocouche sur le solide adsorbant, la surface occupée θ est évidemment proportionnelle à la quantité y de gaz adsorbé. En posant $a = b K$, on peut donc écrire :

$$y = b \times \theta = \frac{bKp}{1 + Kp} = \frac{ap}{1 + Kp} \quad (\text{Eq. V- 6})$$

En divisant les termes de cette équation par p et en prenant l'inverse, on obtient :

$$\frac{y}{p} = \frac{a}{1 + Kp} \quad (\text{Eq. V- 7})$$

$$\frac{p}{y} = \frac{1}{a} + \frac{Kp}{a} \quad (\text{Eq. V- 8})$$

Puisque a et K sont des constantes, la fonction p/y en fonction de p doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $1/a$ et la pente à K/a . On obtient ainsi une méthode pour vérifier que le système suit l'isotherme de Langmuir. D'autre part, l'obtention de K permet d'obtenir le rapport k_A/k_D .

En revenant à l'équation Eq. V- 3, deux cas limites doivent être envisagés :

1- La pression p est très faible. Dans ce cas le produit $k_A p$ est très petit devant k_D . Ce produit peut donc être ignoré devant la constante de désorption k_D .

$$\theta = \frac{k_A p}{k_D} \quad (\text{Eq. V- 9})$$

θ est très petit et est proportionnel à la pression p .

2- Au contraire, si la pression p est très grande, c'est maintenant la constante de désorption k_D qui est petite devant le produit $k_A p$. θ , la fraction de surface occupée, tend vers l'unité car :

$$\theta = \frac{k_A p}{k_A p} = 1 \quad (\text{Eq. V- 10})$$

L'équation Eq. V- 2 se réécrit:

$$k_A p(1 - \theta) = k_D \theta = k_D \times 1 \quad (\text{Eq. V- 11})$$

Donc on a:

$$1 - \theta = \frac{k_D}{k_A p} \quad (\text{Eq. V- 12})$$

Entre ces deux cas limites, θ est une fonction hyperbolique de la pression p (cf. *Figure 117*).

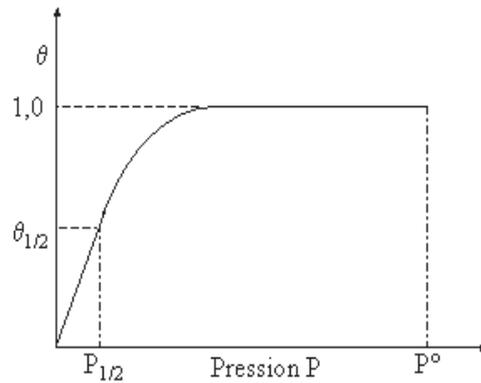


Figure 117 Exemple d'isotherme de Langmuir, quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression à l'équilibre entre les deux phases adsorbé et adsorbant.

Les quatre hypothèses sur lesquelles s'appuient l'isotherme sont rarement vérifiées, il y a toujours des imperfections sur la surface, les molécules adsorbées ne sont pas forcément inertes et le mécanisme n'est certainement pas le même pour toutes les molécules en fonction de leur ordre d'adsorption. Les premières disposent de beaucoup plus de sites libres que les dernières. La quatrième hypothèse, l'hypothèse de monocouche, "un site ne peut adsorber qu'une seule molécule", est la plus gênante, car il doit bien exister des molécules qui s'adsorbent sur la monocouche déjà adsorbée. Cependant, l'isotherme de Langmuir est malgré tout le premier choix pour la plupart des modèles d'adsorption, et a beaucoup d'applications en cinétique des surfaces (appelées habituellement cinétique de Langmuir-Hinshelwood) et en thermodynamique.

2.3. Adsorption multicouches

L'adsorption de molécules gazeuses sur la surface du solide peut bien sûr ne pas se limiter à une seule couche monomoléculaire, mais plutôt à un ensemble de couches qui se déposent les unes sur les autres; c'est l'hypothèse de l'adsorption multicouches. Bien évidemment, ce type d'isotherme n'est pas compatible avec l'isotherme de Langmuir. L'isotherme de BET (Brunauer, Emmett et Teller) fait l'hypothèse des multicouches, pour les surfaces (non-microporeuses) relativement plates. Le traitement théorique de cette hypothèse a été fait par Brunauer, Emmett et Teller [69] en 1938. Le résultat montre que le volume de gaz adsorbé V sous une pression P est donné par la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \frac{P}{P^{\circ}} \quad (\text{Eq. V- 13})$$

V est le volume réduit aux conditions standards. V_m est la quantité, toujours dans les conditions standards de pression et de température, de gaz nécessaire pour recouvrir la totalité du solide d'une monocouche de gaz. P° est la pression de vapeur saturante à la température T . Sa valeur dépend de la température et des énergies de formation de la 1^o couche, E_{Ad} et de l'énergie de liquéfaction E_{Liq} :

$$C = e^{\frac{(E_{Ad} - E_{Liq})}{RT}} \quad (Eq. V- 14)$$

La Figure 118 montre la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression.

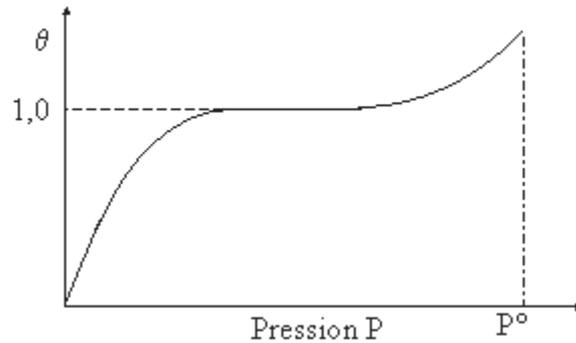


Figure 118 Quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans l'hypothèse des multicouches.

En général, la chaleur de formation de la 1^{ère} couche E_{Ad} est inférieure à la chaleur de liquéfaction E_{Liq} . Si au contraire, E_{Ad} est supérieure à E_{Liq} , la variation de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression est plutôt donnée par la Figure 119.

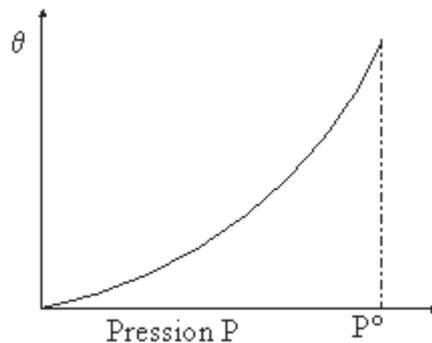


Figure 119 Quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans l'hypothèse des multicouches lorsque la chaleur d'adsorption est supérieure à la chaleur de liquéfaction.

On notera que dans les deux cas, les courbes sont limitées à droite à la pression de vapeur saturante du gaz P^0 . S'il advenait que la pression du gaz dépasse cette valeur, le système évoluerait naturellement vers la liquéfaction.

2.4. Isotherme de Freundlich

Il existe d'autres isothermes d'adsorption. L'équation de Freundlich est souvent utilisée quand celle de Langmuir n'est pas applicable. Cette méthode a été publiée par Freundlich et Küster en 1894, [70] il s'agit d'une formule purement empirique concernant l'adsorption gazeuse. L'adsorption d'un soluté par un matériau adsorbant se traite bien par l'équation de Freundlich:

$$y = \frac{x}{m} = k \times C^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. V- 15})$$

y est la masse de produit adsorbée par unité de masse adsorbante, x est la masse du composé adsorbé et m est la masse de l'adsorbant, C est la concentration du soluté en équilibre tandis que k et n sont des constantes empiriques pour un adsorbant et un composé donnés à une température donnée, propres au système considéré. La fonction possède une asymptote, qui est maximale lorsque la pression augmente. Si la température augmente les constantes k et n changent pour refléter l'observation empirique qu'une certaine quantité est adsorbée.

La relation précédente (Cf. Eq. V- 15) se met sous la forme logarithmique de telle sorte que :

$$\text{Ln } y = \text{Ln } k + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Ln } C \quad (\text{Eq. V- 16})$$

$\text{Ln } y$ est une fonction linéaire de $\text{Ln } C$; $1/n$ est la pente à la droite et $\text{Ln } k$ est l'ordonnée à l'origine. Cette isotherme dit de Freundlich s'applique aussi dans certains cas d'adsorption de gaz sur des solides. Dans ce cas, la quantité adsorbée est fonction de la pression d'équilibre P :

$$y = \frac{x}{m} = k \times P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. V- 17})$$

Par la suite, nous essaierons de comprendre à quelles lois d'isotherme se référer pour l'adsorption d'ammoniac grâce au modèle de la ligne de prélèvement.

2.5. Adsorption de l'ammoniac

L'adsorption peut dans certains cas être une propriété indésirable, un composé peut être complètement adsorbé sur les parois d'une ligne de prélèvement, de telle sorte qu'on ne retrouve plus trace à l'analyse. Ainsi, afin d'obtenir les résultats les plus justes possibles, il est important lors d'analyses, d'utiliser un matériau inerte pour le prélèvement.

De nombreuses équipes ont travaillé sur la mesure de l'ammoniac, utilisant des méthodes de mesure très différentes [56;71-78]. Or, la littérature signale des phénomènes d'adsorption qui faussent les mesures et engendrent parfois la perte de produit et un retard en temps de réponse. En effet, Ngwabie et al. pensent que l'inexactitude dans la mesure des concentrations de certains gaz comme l'ammoniac peut provenir de l'adsorption ou de la désorption sur la surface du tube de prélèvement [79].

Par ailleurs, dans d'autres domaines, plusieurs études ont rencontré des difficultés dans la mesure de l'ammoniac à cause des interactions de ce dernier avec la surface constitutive de la ligne de

prélèvement [80-82]. Les matériaux en Teflon® (PFA et PTFE) et le Polyéthylène (PE) ont été reconnus comme des matériaux bien adaptés au prélèvement de l'ammoniac [81-83]. D'autres matériaux plus innovants ont été testés comme du quartz avec un revêtement hydrophobe (silane fluoré) [84]. Cependant, Fehsenfeld et al. [85] recommande l'utilisation d'une ligne de prélèvement la plus courte possible pour minimiser les pertes en ammoniac. De plus, l'ammoniac est présent sous différentes phases (gaz, suspension et liquide) dont l'existence dépend fortement des facteurs environnementaux, tels que la température et l'humidité relative [86]. Il a ainsi été mentionné [84;87-89] que la présence d'eau condensée sur les parois des lignes de prélèvement accentue la perte d'ammoniac par adsorption. C'est pourquoi, l'isolation thermique et le chauffage dans les lignes de prélèvement sont des facteurs d'amélioration du prélèvement d'ammoniac [87]. Toutefois, les températures recommandées pour le chauffage des lignes varient considérablement en fonction des sources: 40°C [84], 150°C [90], ou 165 à 190°C [91;92].

Des tests comparatifs entre différents matériaux ont été effectués par quelques équipes dont les conclusions sont rappelées ci-après.

Des expériences ont été menées afin d'évaluer la perte d'ammoniac, en fonction du matériau constitutif du tube, de sa longueur, de sa température et de la concentration en ammoniac [93;94]. Curieusement, Shah et al. [94], ont signalé que l'adsorption d'ammoniac n'est pas affectée par le type de matériaux utilisés pour le prélèvement, les expériences impliquant cinq types de matériaux différents (Polyéthylène Haute-Densité PEHD, Polychlorure de Vinyle PVC et trois types de Téflon®). Il est possible que dans les expériences de Shah et al. aucune différence n'est apparue car les tubes utilisés ont une longueur relativement courte, 2,5 m, avec un diamètre de tube intérieur de 4,76 mm sauf pour le tube en HDPE qui est de 4,32 mm.

Dans le cadre de leurs expériences, Mukhtar et al. [93] ont testé deux types de matériaux PTFE et polyéthylène basse densité (LDPE), pour deux longueurs différentes 15 et 46 m (soit des lignes beaucoup plus longues comparées aux expériences de Shah et al.), deux températures 25°C et 37°C ainsi que différentes concentrations d'ammoniac (2; 5; 10; 15; 25; 35 ppm). L'ammoniac est injecté dans le tube, la concentration en ammoniac est mesurée à l'entrée et à la sortie du tube par chimiluminescence. Pour le tube en PTFE, pour une même concentration, il a été observé que la quantité d'ammoniac adsorbée augmente lorsque la température augmentait. Nous avons vu dans nos expériences que cela n'était pas forcément le cas, il semble qu'il existe un optimum en température pour limiter l'adsorption d'ammoniac situé entre 50 et 54°C.

Selon Mukhtar et al. quelles que soient les concentrations d'ammoniac injectées, les températures et les longueurs des tubes, la quantité d'ammoniac adsorbée est généralement inférieure à 1 ppm ($\pm 2\%$ d'erreur). Concernant le tube LDPE, il a été observé que la quantité d'ammoniac adsorbée augmentait

en fonction de la concentration injectée, de la température et de la longueur du tube. La quantité d'ammoniac adsorbée la plus faible est de 0,84 ppm, correspondant à une concentration injectée de 5 ppm, pour la température la plus basse (25°C) et le tube le plus court (15 m). Alors que la quantité adsorbée la plus importante (3,58 ppm) a été observée pour une concentration injectée de 15 ppm, à la plus haute des deux températures (37°C) et pour le tube le plus long (46 m). Il semblerait donc qu'il existe des seuils d'adsorption plus ou moins élevés en fonction du matériau, de sa longueur, et de sa température. Mukhtar et al. [93], parmi les deux matériaux testés, PTFE et LDPE, recommandent ce dernier pour prélever l'ammoniac.

Ainsi, les articles de Shah et al. et de Mukhtar et al. semblent contradictoires quant à l'adsorption d'ammoniac, cependant, les critères de température, de matériaux et de longueur des tubes de prélèvement sont des éléments importants, à prendre en compte lors de nos propres expériences.

D'après la bibliographie, certaines surfaces sont donc moins adsorbantes que d'autres, comme par exemple le LDPE. Par contre, ces matériaux sont utilisés jusqu'à une température maximale de 260°C. Cela peut poser problème car les températures dans les lignes d'échappement sont comprises entre 142 et 530°C. Cependant, dans nos lignes de prélèvement, la température est habituellement réglée à 190°C. C'est pourquoi au cours du chapitre V, seront étudiés des modèles de ligne chauffée afin de déterminer un modèle de ligne.

L'ammoniac semble posséder certaines particularités qui accentuent son adsorption à l'intérieur des systèmes de prélèvement. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques de l'ammoniac.

2.6. Caractéristiques de l'ammoniac

L'ammoniac gazeux est incolore à odeur piquante. Ses caractéristiques principales sont résumées dans le *Tableau 26*.

État physique à 20°C	Gaz
Odeur	ammoniacale
Masse molaire	17,03 g.mol ⁻¹
Point de fusion	- 77,7°C
Point d'ébullition	- 33,3°C
Densité relative, gaz (air=1)	0,6
Densité relative, liquide (eau=1)	0,7
Température critique	132°C
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Complètement soluble
Pression de vapeur	8,6 bar
Densité de vapeur (air = 1)	0,59
Tension de vapeur	860 kPa à 20°C
Limites d'explosivité dans l'air (% en volume)	
Limite inférieure	15%
Limite supérieure	28%
Limites d'explosivité dans l'oxygène (% en volume)	
Limite inférieure	15,5%
Limite supérieure	79%
Domaine d'inflammabilité (bien que des données existent sur l'inflammabilité de cette substance, il est difficile de l'enflammer à l'air et il est classé comme ininflammable)	15,4 à 30 % volumique dans l'air
Température d'auto-inflammation	630°C

Tableau 26 Caractéristiques physiques issues de la fiche de données de sécurité du fournisseur Air Liquide[95]

Les risques de l'ammoniac gazeux sont, qu'il peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume. L'exposition à l'ammoniac gazeux sur l'homme provoque une irritation immédiate des muqueuses oculaires et respiratoires. A concentrations élevées, on observe entre autres, des irritations trachéo-bronchiques, des atteintes oculaires, des brûlures cutanées au niveau des parties exposées, des ulcérations et des œdèmes des muqueuses nasales et laryngées.

Il se trouve que l'ammoniac est une molécule qui s'adsorbe particulièrement sur le charbon actif comparée aux autres molécules. En effet, cela est lié à l'existence d'une corrélation entre la quantité de gaz adsorbé et la température critique du gaz.

Gaz	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	HCl	H ₂ S	NH ₃	Cl ₂	SO ₂
V (cm ³)	4,7	8,0	9,3	16,2	48	72	99	181	235	330
T critique (K)	33	126	134	190	304	324	373	406	417	430

Tableau 27 Volume(cm³) pour des conditions de températures et de pressions normales et température critique (K) pour l'adsorption de différents gaz sur 1 g de charbon actif à 15°C [67]

La nature du couple gaz-solide est un des paramètres définissant la variation des quantités de gaz adsorbées sur la surface d'un solide. Le *Tableau 27* présente la relation étroite existant entre le volume de gaz adsorbé en cm³ et la température critique du gaz adsorbé en kelvin. Cet exemple concernant le charbon actif, montre que les volumes adsorbés par gramme de surface adsorbante peuvent être importants.

La variation du degré d'adsorption est représentée, à pression constante, en fonction de la température par une courbe appelée isobare d'adsorption. La nature du couple adsorbant-adsorbé a également une influence sur la forme de l'isobare d'adsorption (cf. *Figure 120*). Ainsi, dans le cas de l'hydrogène adsorbé sur le nickel (courbe A, cf. *Figure 120*), pour de faibles températures, la courbe de l'isobare (partie I) représente un ralentissement de l'adsorption physique. Par contre, pour de plus hautes températures, la dernière partie de l'isobare (partie III) décrit le phénomène d'adsorption chimique. Pour les températures intermédiaires (partie II), la vitesse d'adsorption diminue car une énergie d'activation est nécessaire pour franchir la barrière énergétique représentant le passage de l'adsorption physique à chimique.

Dans le cas de l'ammoniac adsorbé sur le charbon de bois (courbe B, cf. *Figure 120*), l'isobare d'adsorption ne semble pas représenter de barrière énergétique.

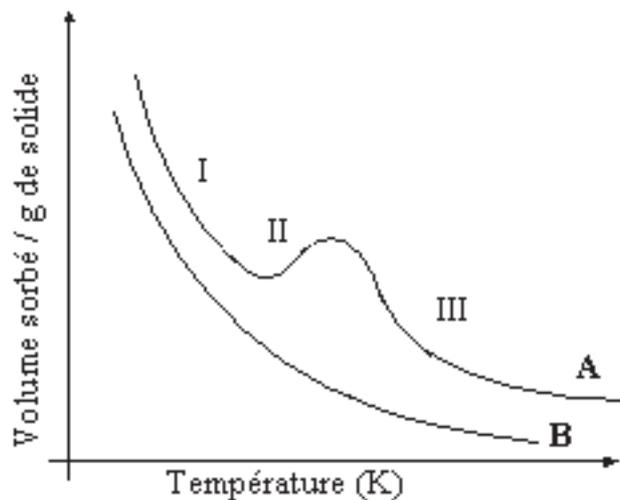


Figure 120 Exemples d'isobares d'adsorption : A: H₂ sur le nickel; B: NH₃ sur le charbon de bois [67]

L'ammoniac semble s'adsorber particulièrement, cependant il semblerait que ce soit surtout la nature du couple adsorbant-adsorbé qui soit à l'origine de la variation du degré d'adsorption en fonction de la température, à pression constante.

3. Construction d'un modèle thermique avec AMESim

3.1. La théorie "Bond Graph"

Pour répondre aux normes d'émission, la recherche automobile se concentre non seulement sur les convertisseurs catalytiques, mais aussi, sur la ligne d'échappement en tant que système global. De plus, les essais expérimentaux sur le système d'échappement deviennent compliqués à mettre en œuvre et coûteux car ces essais nécessitent une énorme quantité de données expérimentales. Ainsi, les modèles de simulation par ordinateur LMS Imagine.Lab AMESim® ont un rôle sans cesse croissant dans les processus de conception et de développement. Ils permettent de tester des solutions technologiques, en utilisant des prototypes virtuels tout en limitant ainsi le coût et le temps en recherche expérimentale.

L'approche de modélisation de ce logiciel est basée sur la théorie "bond-graph" (graphe de liaison), selon laquelle tout système physique peut être représenté par un élément résistif ou capacitif [96].

Les éléments capacitifs sont similaires à un volume ouvert où la pression et la température sont déduites des bilans de masse et d'énergie:

$$\frac{dE}{dt} = f(\phi) \quad (\text{Eq. V- 18})$$

où E est une variable d'état et Φ , la fonction qui permet de la calculer

Les éléments résistifs sont utilisés pour calculer les masses et les débits, selon:

$$\phi = f(E) \quad (\text{Eq. V- 19})$$

où E est une variable d'état et Φ est la fonction qui permet de la calculer.

La méthodologie "Bond Graph" est une représentation graphique d'un système comprenant des transferts d'énergie (mécanique, hydraulique, électrique, etc.). La théorie est basée sur le principe de la conservation de l'énergie. Cette théorie examine dans un premier temps les flux d'énergie entre les ports (entrée ou sortie) des différents composants constituant un système. Les effets physiques et leurs interactions sont d'abord examinés d'une manière qualitative. Par la suite, au cours du processus de modélisation, les détails sont spécifiés afin qu'un modèle mathématique soit généré et évalué. Si la méthodologie "Bond Graph" est correctement appliquée, celle-ci permet de développer un modèle graphique qui est compatible avec le premier principe de conservation de l'énergie sans avoir à

reformuler des équations. Ainsi, les outils logiciels accomplissent la tâche de dériver le modèle mathématique à partir de la description graphique de façon automatique, les utilisateurs de la méthodologie peuvent ainsi se concentrer sur la modélisation du système physique.

Les nœuds (vertices) d'un "Bond Graph" représentent la base des processus énergétiques décrits par des équations, comme une entrée d'énergie ou son stockage, une transformation d'énergie en chaleur, ou sa distribution. Ce terme général peut désigner un composant ou bien un ensemble de composant.

Les arcs (edges) ou liaisons (bonds) d'un "Bond Graph" sont des flux d'énergie, ils représentent l'interaction entre deux nœuds. Chaque liaison relie deux ports (entrée ou sortie) d'alimentation de différents nœuds. Le concept de ports permet la connexion entre différents composants, et permet ainsi la construction du modèle.

Les échanges entre nœuds sont décrits par les paramètres de flux (quantité par unité de temps) et de force ou effort (action mécanique capable d'imposer une accélération au flux). Le produit du flux et de la force est une puissance (en watts). Comme chaque liaison relie deux ports d'alimentation de nœuds différents, A et B, possédant deux variables de puissance, la force peut être calculée par l'évaluation du modèle A, tandis que le flux peut être calculé par le modèle B ou inversement, cf. *Figure 121*.

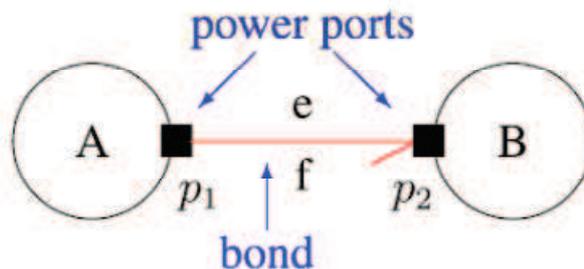


Figure 121 Liaison reliant deux nœuds A et B via les ports p_1 et p_2 , "e" représente l'effort et "f" le flux [97]

Cet outil permet ainsi de modéliser et piloter un système d'ingénierie avec l'avantage de distinguer les flux d'énergie des flux d'information, de mettre en évidence l'effet de causalité entre une force et un flux (vitesse, débit), de plus, la théorie "Bond Graph" reposant sur le principe de la conservation de l'énergie, il est donc impossible d'insérer de l'énergie inexistante dans le système.

3.2. Création d'un modèle

La première étape de toute simulation avec AMESim est la création d'un modèle (sketch) en assemblant les différents composants et en faisant le choix des sous-modèles. Dans notre cas, le modèle contient des composants de la bibliothèque IFP-EXHAUST, qui est le résultat d'une étroite collaboration technique entre LMS Imagine et l'IFP Énergies nouvelles. L'objectif de cette synergie est

le développement d'outils de simulation dédiés à l'étude des émissions des véhicules conventionnels et hybrides au sein de la plateforme LMS Imagine.

Il faut savoir que le cœur du solveur utilisé par AMESim est une "boîte noire" pour l'utilisateur. Le choix de la méthode de résolution des équations différentielles est une particularité d'AMESim, sur laquelle nous n'avons que peu d'information, ainsi que pour le choix du pas de temps (dans le cas du pas de temps variable).

La construction d'un modèle et le lancement du calcul se fait en 4 étapes:

- le choix des composants
- les choix des sous-modèles
- le renseignement des données d'entrée
- le choix des paramètres numériques de la simulation

3.2.1. Choix des composants

Dans la mesure du possible, la configuration du modèle doit correspondre à celle de l'expérience (emplacement des composants, données géométriques réelles, etc.). Nous cherchons en général à renseigner le modèle avec toutes les données géométriques mesurées: longueur, diamètres. De plus, la composition des éléments est à renseigner, ainsi que les matériaux utilisés et les gaz. L'assemblage des composants s'effectue grâce à différentes icônes qui peuvent être reliées entre elles par des liaisons. La *Figure 122* présente les icônes de la librairie IFP-EXHAUST.

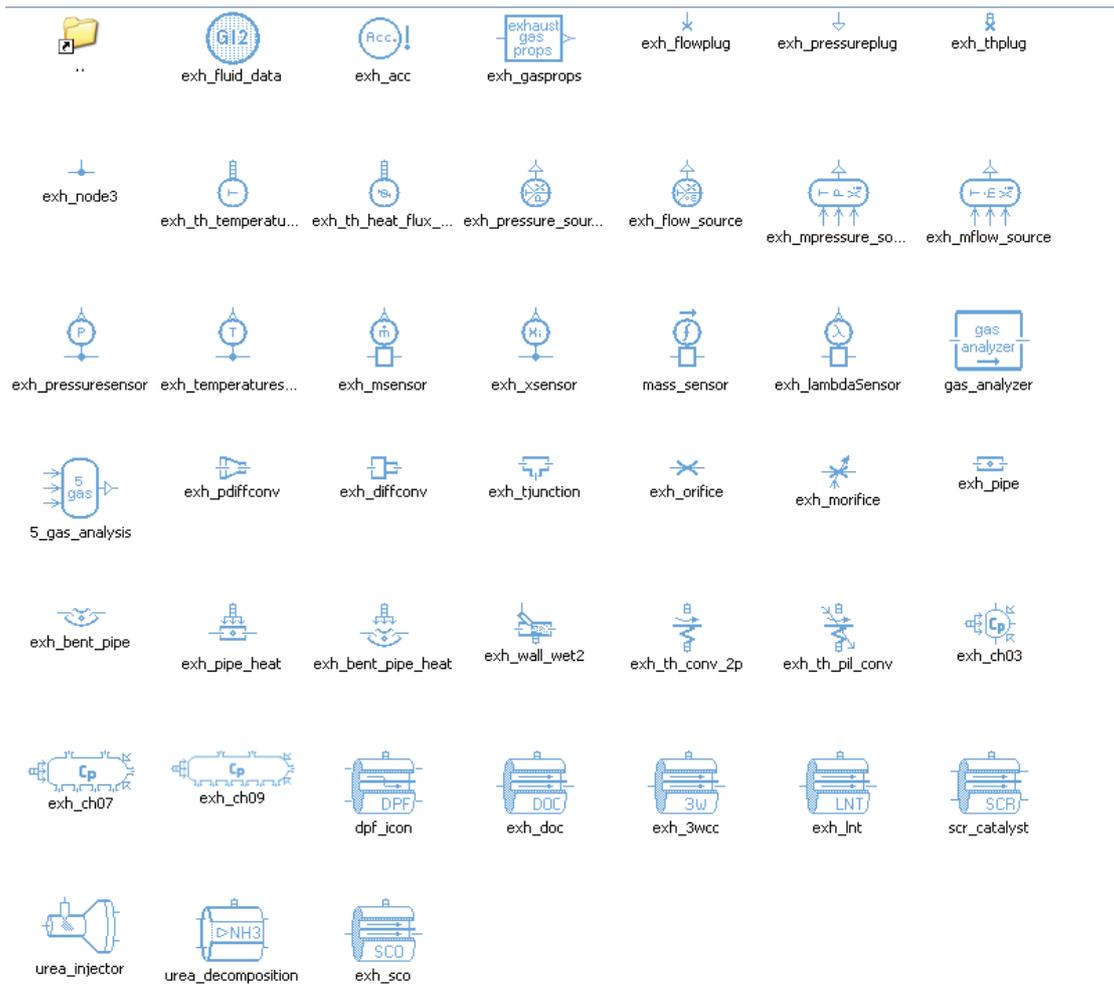


Figure 122 Icônes utilisés dans la librairie IFP Exhaust

3.2.2. Choix des sous-modèles

Nous souhaitons représenter la ligne comme un alignement de plusieurs éléments massiques, dans lesquelles des flux de conduction (transfert thermique provoqué par différence de température sans déplacement de matière), de convection (diffusion de la température par déplacement de la matière) et d'échange avec l'extérieur, co-existent et vont permettre de mimer les phénomènes existant dans la ligne chauffée au plus proche de la réalité. Ainsi, pour chaque élément de la ligne, un sous-modèle physique permet de déterminer le phénomène que l'on souhaite reproduire.

Lorsque plusieurs sous-modèles existent, le choix est directement lié à la configuration du modèle, en fonction de sa géométrie, ou bien si l'on souhaite prendre en compte les phénomènes thermiques à la paroi (par exemple si des données sont disponibles sur la température de paroi instantanée, ce qui est notre cas). Au contraire, l'utilisation de composants adiabatiques peut se justifier par exemple par le faible temps de résidence des gaz dans le conduit et l'effet négligeable des échanges dans le conduit.

Une coupe transversale de la ligne chauffée est représentée dans la *Figure 123* pour illustrer les différents échanges thermiques qui entrent en jeu et qui sont à prendre en compte par le modèle.

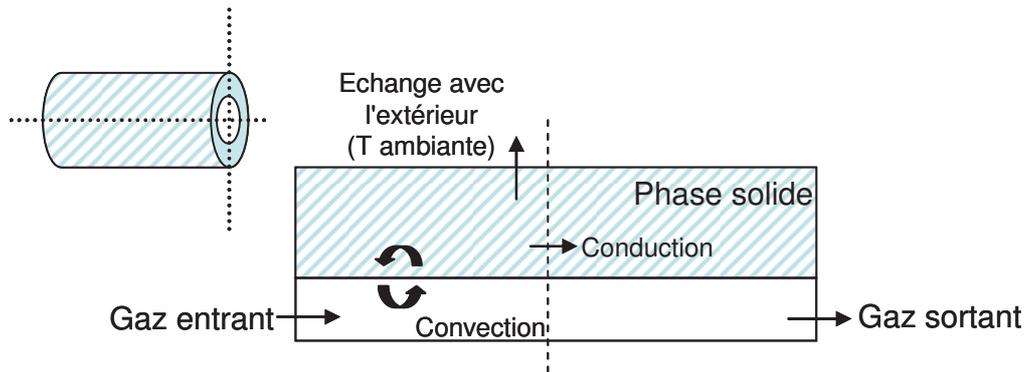


Figure 123 Schéma représentatif de la ligne chauffée avec les différents phénomènes de flux thermiques existant

Pour rappel, les expressions de flux de chaleur sont présentées dans le *Tableau 28*:

Flux de chaleur par convection	$\phi = h \times S(T_s - T_\infty)$ (Eq. V- 20)	h: coefficient transfert convectif ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), S: surface (m^2), T_s : température de surface (K) et T_∞ : température du flux (K)
Flux de chaleur par conduction	$\Phi = \frac{\lambda S}{e}(T_1 - T_2)$ (Eq. V- 21)	λ : conductivité thermique du matériau en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, e: distance entre le point 1 et le point 2 (m), T_1 : température au point 1 (K), T_2 : température au point 2 (K)

Tableau 28 Expressions des flux de chaleur par convection et par conduction

Dans notre cas, il s'agit d'une convection forcée, car le mouvement du flux thermique est imposé par une intervention extérieure (chauffage de la ligne). Ainsi, l'ordre de grandeur du coefficient de transfert convectif est déterminé par:

$$h_{\text{forcé}} = \frac{Nu(\text{Re}, \text{Pr}) \times \lambda}{C} \quad (\text{Eq. V- 22})$$

où Nu est le nombre de Nusselt (sans dimension) qui dépend des nombres de Reynolds (Re) et de Prandtl (Pr) (sans dimension) et C la dimension géométrique du transfert thermique (m). Le nombre de Reynolds (Re), utilisé en mécanique des fluides, caractérise un écoulement, en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent). Le nombre de Prandtl (Pr) représente le rapport entre la diffusivité de la quantité de mouvement ν et la diffusivité thermique.

Ainsi, pour représenter la ligne nous avons choisi la représentation suivante, cf. *Figure 124*. Les différents sous-modèles ont été choisis en fonction de la géométrie de la ligne et également en fonction

des phénomènes de transferts comme par exemple les flux thermiques par convection ou par conduction intégrés dans l'élément.

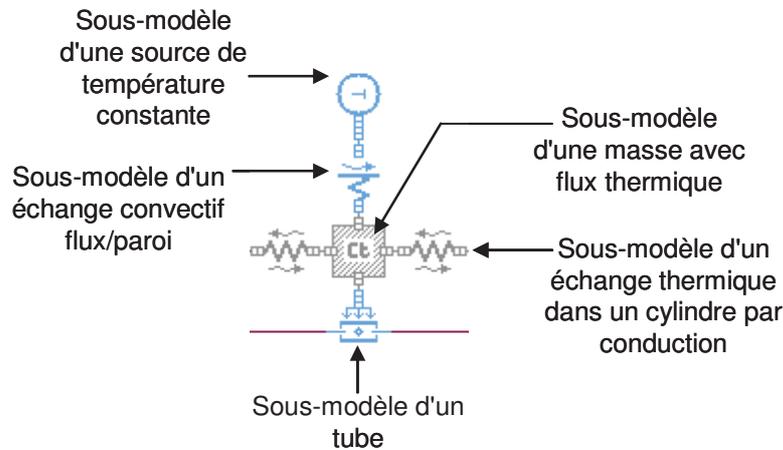


Figure 124 Schéma des sous-modèles qui représentent la ligne

De plus, lors du choix des composants se pose le problème de la discrétisation des éléments à introduire dans le modèle de ligne, c'est-à-dire le nombre de composant à introduire. La discrétisation est un artifice mathématique qui permet de résoudre les équations différentielles. Le but de la discrétisation est d'obtenir une représentation plus fine de la physique des phénomènes en jeu, et notamment des propagations de la température à l'intérieur de la ligne.

La discrétisation des éléments a pu être résolue par l'analyse des températures aux parois expérimentales cf. 3.2.3. Renseignement des données d'entrée.

3.2.3. Renseignement des données d'entrée

Une seconde étape est l'introduction des données d'entrée. Celles-ci sont fournies par les paramètres des essais:

- fraction massique de gaz injectés
- débit massique (g/s) des gaz injectés
- pression (1,5 bar)
- température (K) du gaz, à la paroi de la ligne et de consigne de la ligne chauffée
- rugosité relative (sans unité) de l'inox
- masse (kg) de chaque élément de la ligne, calculée en fonction de la densité et du volume

- le coefficient d'échange par convection (pour l'inox, $15 \text{ W/m}^2/\text{°C}$)
- la surface d'échange par convection avec l'extérieur (mm^2) cf. *Figure 125*

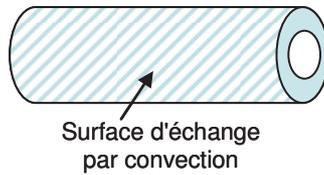


Figure 125 Schéma du tube et de la surface d'échange par convection (surface hachurée)

Dans notre cas, la ligne chauffée est en inox, AISI 316L (appellation américaine), comme il s'agit d'un alliage de fer et de carbone, nous choisissons de définir la composition de la ligne comme du fer. Selon le site Euro Inox¹⁸, le matériau AISI 316 L possède une conductivité thermique à 20°C de 15 W/(m.K) , une chaleur massique à 20°C de 500 J/(kg.K) et une masse volumique à 20°C de 8000 kg/m^3 [98]. Ces paramètres sont à renseigner pour définir la ligne.

Afin de déterminer notre moyen d'essai, nous avons procédé à des essais supplémentaires de mesure de la température des parois à l'intérieur de la ligne chauffée au Laboratoire de Pollution Automobile (LPA) de l'IFP Énergies nouvelles. Les mesures ont été réalisées avec et sans injection d'azote, afin d'obtenir pour chaque température testée dans les expériences précédentes (test d'injection d'ammoniac et de monoxyde d'azote), la température de la paroi de la ligne.

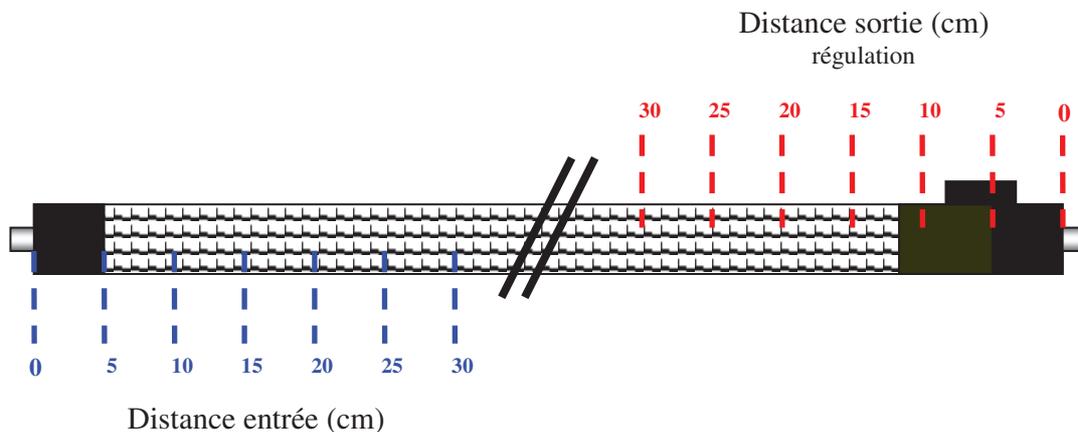


Figure 126 Schéma des points de mesure par le thermocouple dans la ligne chauffée de longueur 3 m

Un thermocouple de type K (chromel-Alumel) de diamètre 0,5 mm a été introduit à l'intérieur d'une ligne de prélèvement chauffée, de sorte que pour chaque point mesuré le thermocouple soit en contact avec la paroi. La température est mesurée à partir de l'entrée (E) de la ligne, tous les 5 cm pour les

¹⁸ The European Stainless Steel Development Association

points E+5, E+10, E+15, E+20, E+25, et E+30 cm. De même, à partir de la sortie (S) les points mesurés sont: S-5, S-10, S-15, S-20, S-25 et S-30 cm.

Concernant la précision des mesures, le thermocouple K a habituellement une précision estimée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Deux lignes chauffées ont été testées, une ligne Inox de longueur 3 m et une en PTFE de longueur 3 m également. Les mesures ont été réalisées avec et sans injection d'azote et lors de l'injection d'azote, l'azote est injecté en continu. Deux débits d'azote ont été expérimentés: 2 et 10 L/min. Les températures mesurées aux parois pour la ligne en PTFE sans injection d'azote, sont présentées sur la *Figure 127*.

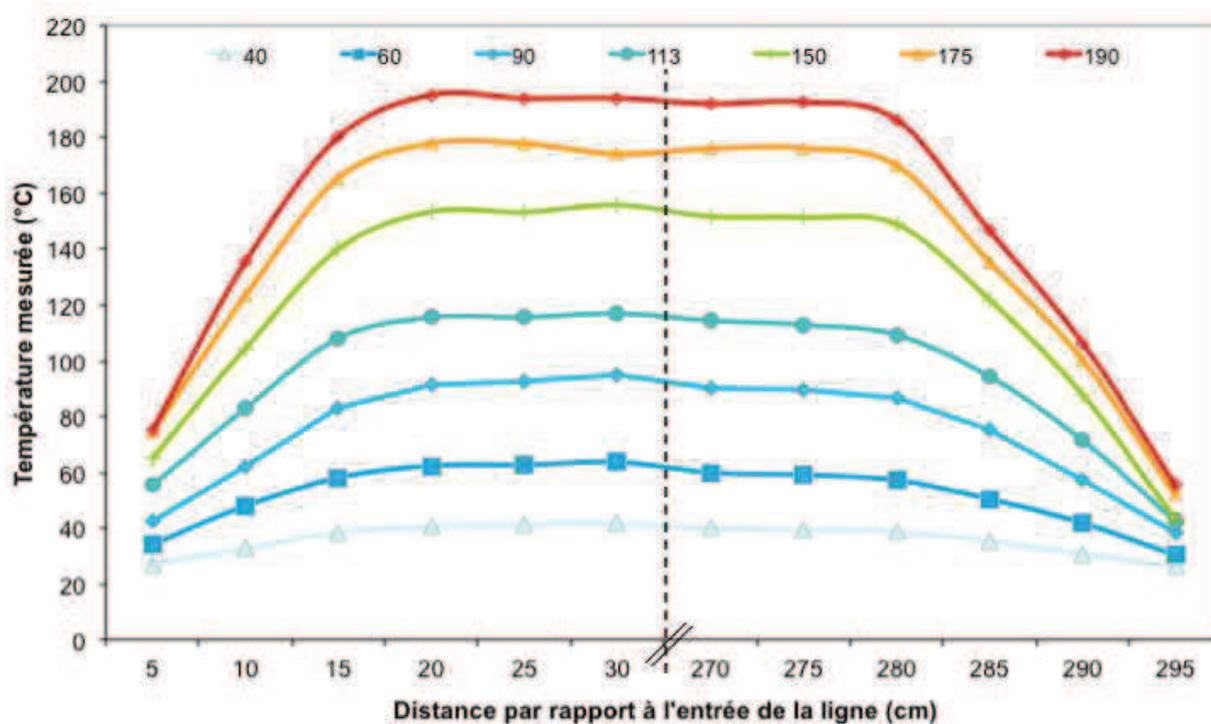


Figure 127 Température mesurée à la paroi ($^\circ\text{C}$) pour la ligne en PTFE sans injection d'azote, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm) pour différentes consignes en température

Sur la *Figure 127*, on observe que pour une consigne en température de 190°C , la température à la paroi au niveau des points E+20, E+25 et E+30, dépasse la température de consigne pour atteindre 195°C .

Les températures mesurées aux parois pour la ligne en inox avec injection d'azote (2L/min), sont présentées sur la *Figure 128*.

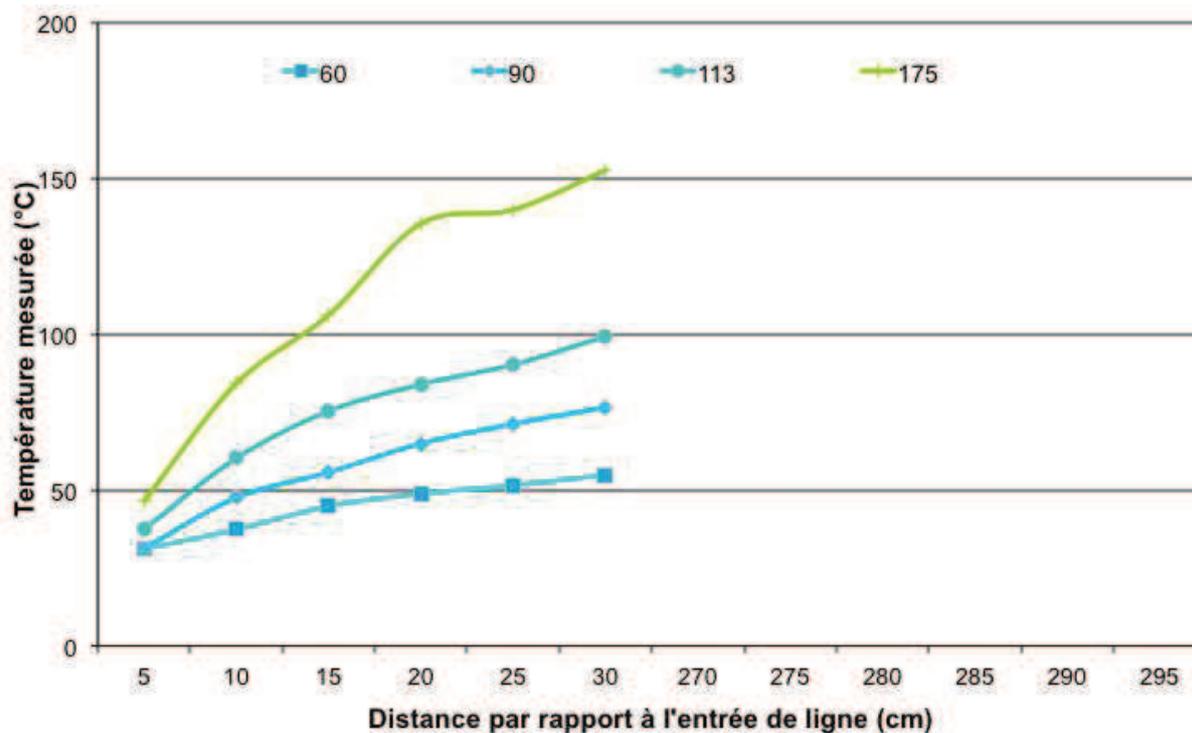


Figure 128 Température mesurée à la paroi (°C) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm) pour différentes consignes en température

Seules les températures de consigne 60, 90, 113 et 175°C ont pu être testées avec le débit 2 L/min. C'est pourquoi nous avons effectué une extrapolation de ces courbes afin d'obtenir une valeur approximative des températures aux parois pour les températures de consigne non testées, en respectant l'évolution des courbes de la Figure 127. En effet, nous émettons l'hypothèse que le coefficient d'écart entre les courbes est vrai quelque soit le débit testé. Pour ce faire les écarts entre chaque point de deux courbes adjacentes de la Figure 127 ont été calculés. Les écarts calculés permettent ensuite de déterminer une courbe pour les températures non testées, 40, 150 et 190°C, cf. Figure 129.

Les mesures en sortie n'ont pas pu être effectuées par manque de temps.

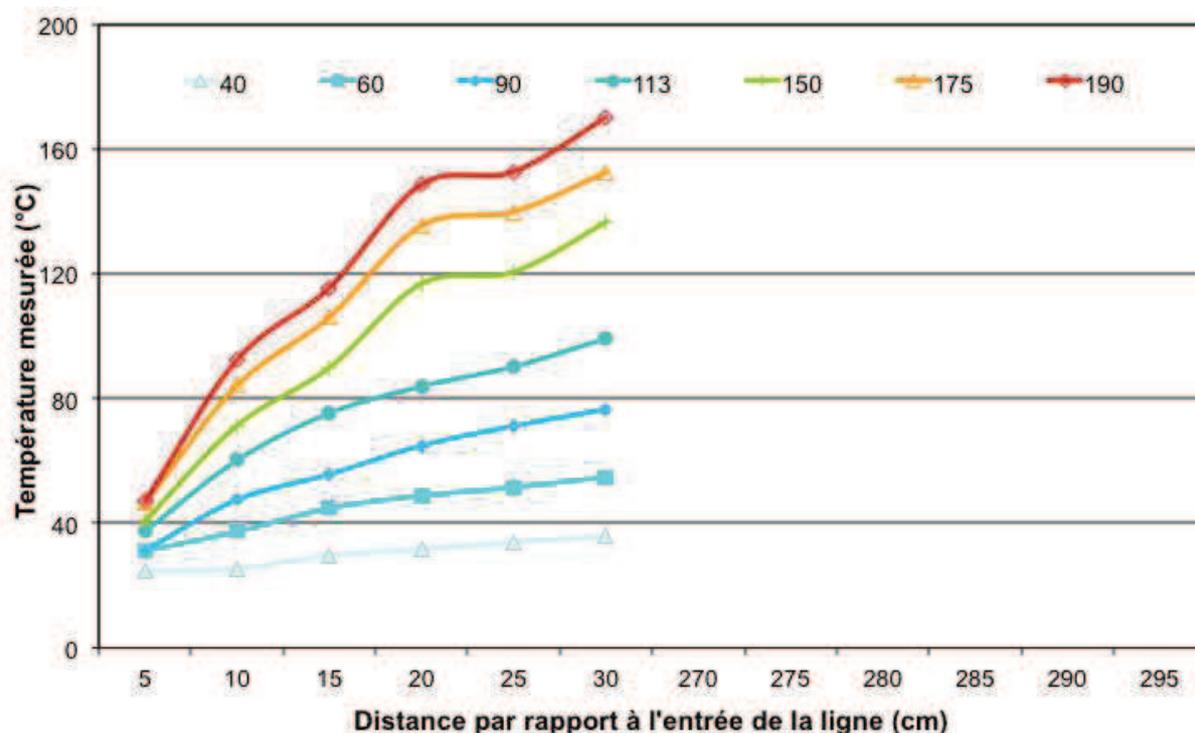


Figure 129 Température de paroi (°C) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, mesurée pour les températures 60, 90, 113 et 175°C et calculée pour les températures de consigne 40, 150 et 190°C, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm)

L'étape suivante consiste donc à recalculer le modèle créé sur les données expérimentales dont on dispose, les températures de parois et les températures de consigne.

Nous avons donc construit le modèle à partir des températures aux parois mesurées ou calculées avec et sans injection d'azote, afin que ce modèle puisse représenter les variations de température observées et qu'il soit au plus proche de la réalité.

Le "sketch" ainsi obtenu est présenté dans la Figure 130. Il représente la ligne chauffée, schématiquement coupée en trois parties, une partie centrale où la température est constante, et deux parties externes, à gauche où le flux de gaz entre et à droite où ce dernier ressort. Ce découpage a été effectué à la suite de l'observation des températures aux parois de la ligne. Les deux parties externes présentent des températures croissantes (à gauche) et décroissantes (à droite) en raison de la proximité avec le milieu extérieur qui est à température ambiante, cf. Figure 127. De même la discrétisation des éléments a été déterminée en fonction du nombre de points obtenus lors des essais expérimentaux, afin d'obtenir une courbe calculée avec le même nombre de points expérimentaux. En effet, nous avons 12 points expérimentaux, et le modèle compte 9 éléments nous permettant de calculer 10 valeurs aux points suivants: en entrée E +0, E+5, E+10, E+20, et E+30 cm et en sortie, S-0, S-5, S-10, S-20, et S-30 cm.

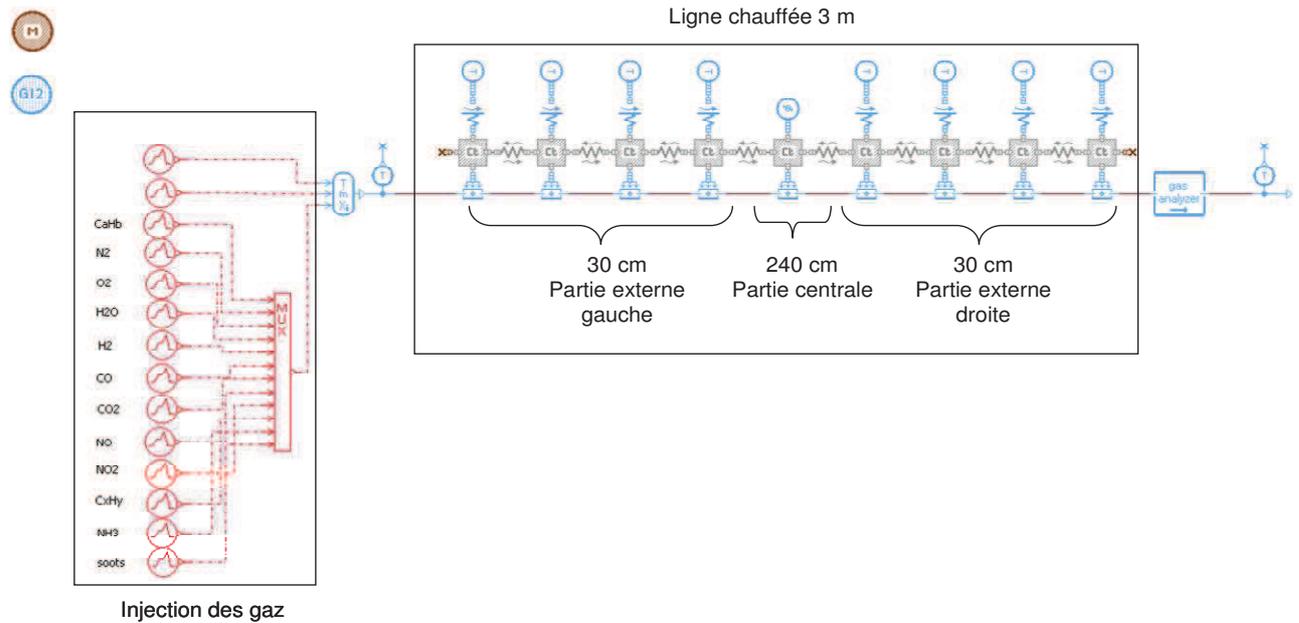


Figure 130 Capture d'écran de l'interface graphique de l'utilisateur sur AMESim (LMS)

3.2.4. Choix des paramètres numériques de simulation

Une fois, la compilation du modèle effectuée, nous décidons de faire varier la puissance de chauffage (W) de la ligne, afin d'obtenir une température aux parois qui corresponde aux températures mesurées lors des essais expérimentaux. Nous obtenons ainsi par tâtonnement, les températures aux parois qui soient en accord avec notre système, cf. *Tableau 29*. Ainsi, par exemple, pour obtenir une température de consigne de 40°C, la puissance injectée dans le dispositif de chauffage de la ligne a été de 3W.

Température de consigne (°C)	40	60	90	113	150	175	190
Puissance (W)	3	6	9,5	13,5	20	22,5	25,5

Tableau 29 Température de consigne (°C) et puissance correspondante (W) pour la ligne inox 3 m avec un débit de 2L/min d'azote.

La dernière étape est la réalisation des calculs proprement dits, en fonction de l'objectif de l'étude. Nous souhaitons dans un premier temps vérifier que les températures du gaz calculées au niveau des parois correspondent à celles mesurées et extrapolées.

4. Résultats du modèle thermique

Les résultats obtenus pour un débit de gaz à 2 L/min sont représentés dans les *Figures 131 et 132* pour l'agrandissement de la partie entrée dans la ligne chauffée. On observe que les températures calculées suivent la tendance générale des points expérimentaux à quelques variations près. En effet, les températures expérimentales ont tendance à croître très rapidement en entrée de ligne, contrairement

aux températures calculées. Cependant, à part cette constatation, les températures initiales et finales sont respectées ainsi que l'allure générale de la courbe.

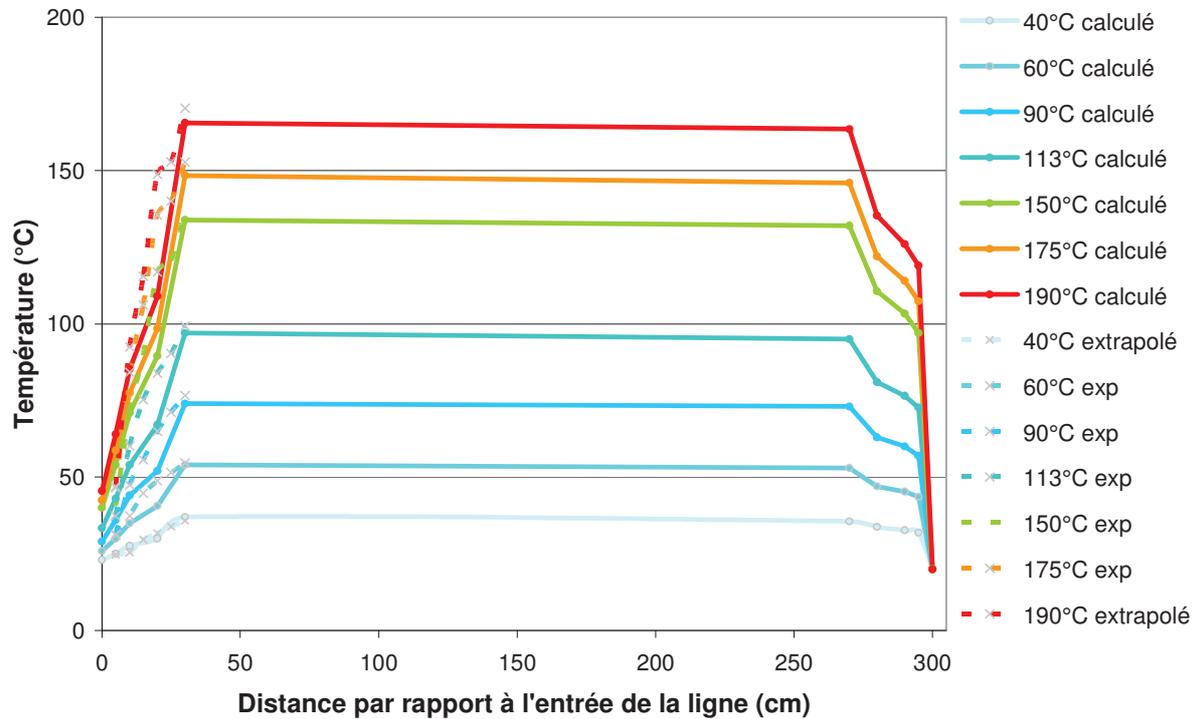


Figure 131 Températures (°C) aux parois calculées (ligne pleine) et mesurées (en pointillé) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, en fonction de la distance par rapport à l'entrée de la ligne (cm)

La Figure 132 est un agrandissement sur la partie entrée de la ligne.

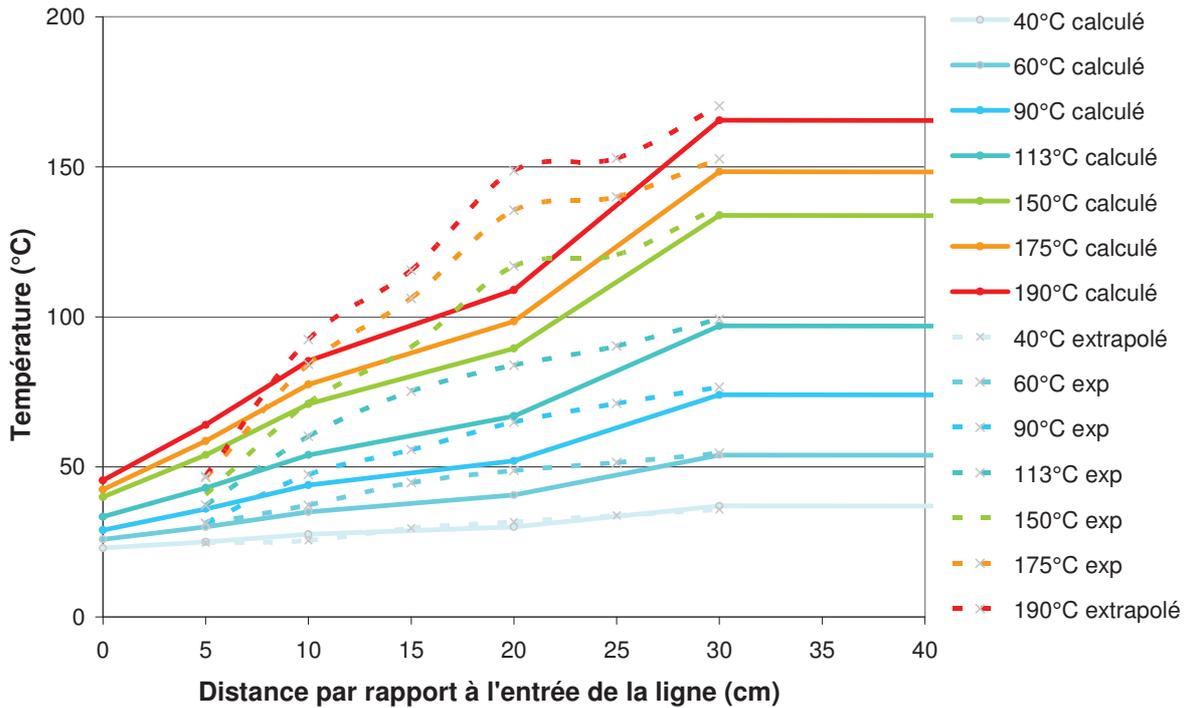


Figure 132 Températures (°C) aux parois calculées (ligne pleine) et mesurées (en pointillé) pour la ligne en inox avec injection d'azote à 2L/min, zoom sur l'entrée dans la ligne

5. Construction du modèle d'adsorption d'ammoniac

5.1. Théorie

Nous utiliserons un élément dédié à la modélisation de catalyseur SCR, EXHSCR001, afin de modéliser la ligne chauffée. Il est possible de dévier cet élément de son utilisation standard, en désactivant les réactions chimiques liées à la chimie de la SCR, et en conservant seulement les réactions qui nous intéressent, à savoir les réactions d'adsorption/désorption d'ammoniac contenues dans la programmation de cet élément.

Les réactions qui nous intéressent dans le programme de calcul, sont les réactions hétérogènes entre la surface du tube et l'ammoniac.



ou *: site actif où s'adsorbe l'ammoniac et NH_3* l'ammoniac adsorbé

Chaque réaction en phase gazeuse introduite dans l'application est définie par sa constante de vitesse représentée sous forme d'une équation d'Arrhenius:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. V- 24})$$

ou A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, E_a l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Les réactions d'adsorption et de désorption sont définies par leur constante de vitesse k_{ADS} et k_{DES} respectivement et leurs vitesses sont données par:

$$R_{\text{ADS}} = k_{\text{ADS}} \times C_{\text{NH}_3} \times (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \quad (\text{Eq. V-25})$$

$$R_{\text{DES}} = k_{\text{DES}} \times \theta_{\text{NH}_3} \times \Omega_{\text{max}} \quad (\text{Eq. V-26})$$

Formules dans lesquelles Ω_{max} la capacité de stockage maximale (mol/m^2) de NH_3 sur le catalyseur et ou θ_{NH_3} (sans unité) correspond à la fraction des sites occupés.

La constante de vitesse pour l'adsorption s'écrit :

$$k_{\text{ADS}} = A_{\text{ADS}} \times \exp\left(\frac{-E_{\text{ADS}}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. V- 27})$$

mais l'adsorption étant ici un phénomène spontané, il n'y a pas de barrière énergétique [99] et E_{ADS} est égal à zéro. L'équation Eq. V- 27 conduit à:

$$k_{\text{ADS}} = A_{\text{ADS}} \quad (\text{Eq. V-28})$$

La constante de vitesse pour la désorption suit également une loi d'Arrhenius, [100]:

$$k_{\text{DES}} = A_{\text{DES}} \times \exp\left(\frac{-E_{a\text{DES}} \times (1 - \gamma \times \theta_{\text{NH}_3})}{RT}\right) \quad (\text{Eq. V- 29})$$

ou γ (sans unité) tient compte de l'influence du taux de recouvrement θ sur l'énergie d'activation [101].

La vitesse globale du processus est:

$$R = R_{\text{ADS}} - R_{\text{DES}} \quad (\text{Eq. V- 30})$$

Un bilan massique des molécules d'ammoniac en présence dans la ligne est défini, celui-ci est valable s'il n'existe aucune fuite de molécules dans la ligne:

$$\frac{dm_{\text{in}}}{dt} = \frac{dm_{\text{ads}}}{dt} + \frac{dm_{\text{out}}}{dt} \quad (\text{Eq. V- 31})$$

ou $\frac{dm_{in}}{dt}$ est le débit massique d'ammoniac entrant dans la ligne (g/s), $\frac{dm_{out}}{dt}$ le débit massique d'ammoniac sortant de la ligne (g/s) et $\frac{dm_{ads}}{dt}$ le débit massique d'ammoniac adsorbé (g/s).

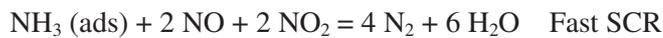
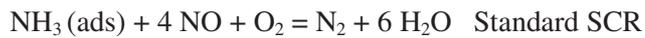
Le modèle déduit le taux de réaction des phénomènes de surface et calcule grâce aux constantes d'adsorption/désorption pour l'ammoniac, dans un premier temps, $\frac{dm_{ads}}{dt}$ puis, $\frac{dm_{out}}{dt}$

Ainsi, grâce à ce modèle, nous pourrions obtenir des informations sur le phénomène d'adsorption, et en déduire s'il s'agit d'un phénomène d'adsorption multicouche ou monocouche, qui suit l'isotherme de B.E.T. ou de Langmuir-Hinshelwood.

Les réactions chimiques prises en compte dans le modèle AMEsim sont les suivantes

- L'adsorption et la désorption de NH₃ en phase gazeuse: $\text{NH}_3 (\text{gaz}) = \text{NH}_3 (\text{ads})$

- La réduction des NO_x par NH₃ adsorbé:



- La décomposition de l'urée en HNCO et NH₃:



Cependant, nous ne souhaitons prendre en compte que les réactions d'adsorption/désorption de l'ammoniac et dans ce but, il suffit de désactiver les réactions de décomposition de l'urée et de réduction des NO_x dans notre modèle. Nous n'injectons pas d'urée dans le modèle mais seulement de l'ammoniac en définissant des impulsions suivants les essais expérimentaux cités précédemment.

Ce modèle est principalement à 0 dimension (0-D), ce qui peut être limitant lorsque l'on souhaite représenter un modèle SCR. Cette limitation peut cependant être surmontée en adoptant une approche à «1 dimension» en divisant cet élément en une série de plusieurs monolithes. De plus, dans notre cas, la géométrie de cet élément a été définie selon les dimensions de la ligne chauffée.

5.2. Choix des paramètres numériques de simulation

La concentration totale des sites d'adsorption de la surface de l'inox a été calculée à partir des données fournies par l'équipe de Lin et al. [102]. Leurs études d'adsorption d'ammoniac sur le fer (111) ont déterminé que le site d'adsorption favorisé thermodynamiquement était le site disposé au sommet de la structure cristalline car il est moins soumis à la gêne stérique créée par l'approche de la molécule d'ammoniac, cf. *Figure 127*.

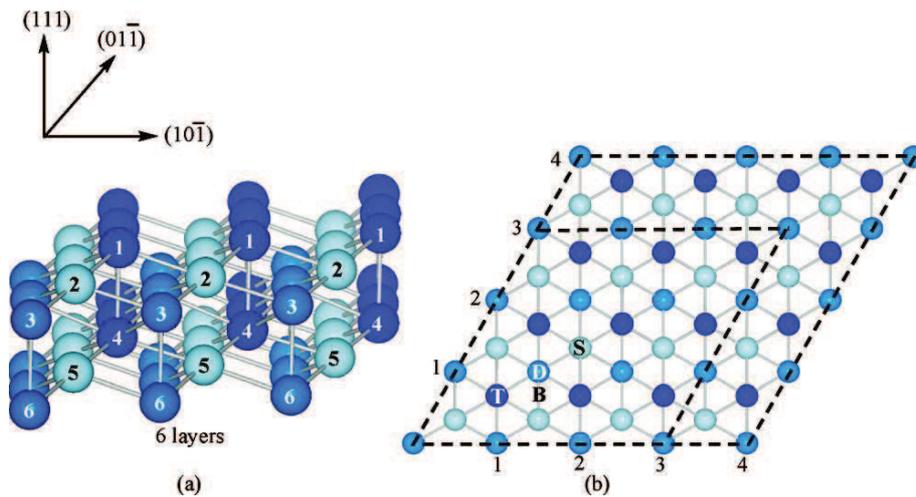


Figure 133 Présentation schématique de la surface Fe (111), (a) vue de côté, (b) vue de haut. Les sites T, D, S représentent les sites Sommet (top), Bas (down) et Peu profond (shallow). Le milieu de deux sommets B est un Pont (bridge). [102]

De plus, la littérature propose des valeurs de distances interatomiques dans la maille cubique du fer, 2,836 Å [102] ou 2,86 Å [103]. En estimant, que dans une maille, il existe un site d'adsorption, en effet, un atome au sommet compte pour 1/8, comme il existe 8 sommets dans un cube, soit 1 sommet par maille cubique selon les principes de cristallographie. Ainsi, nous pouvons calculer le nombre de sites pour une surface de fer: 1 site pour $8,12 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Soit pour la surface de la ligne d'une longueur 3 m et de diamètre 6 mm, on obtient une surface de $0,056 \text{ m}^2$, possédant donc $6,9 \cdot 10^{17}$ sites.

La capacité de stockage de NH_3 a été calculée en effectuant la moyenne du nombre de moles de NH_3 retenues par essai, puis on le divise par la surface interne du tube de prélèvement ($1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$). On obtient ainsi une valeur moyenne de capacité de stockage de NH_3 de $0,05 \text{ mol/m}^2$. La constante γ est égale 0,256 selon [104].

De plus, comme l'élément EXHSCR001 est utilisé pour modéliser un catalyseur, le nombre de cellules par cm^2 doit être indiqué, dans notre cas, il est limité à une seule cellule.

L'ammoniac (100 ppm) est injecté par impulsion alternée avec de l'azote pur, de la même façon que pour les essais expérimentaux. L'injection des gaz est programmée 80 minutes après le lancement de la simulation pour s'assurer de la stabilisation des températures.

5.3. Résultats

Les équations définissant l'élément SCR prennent en compte seulement l'isotherme de Langmuir. Or nous nous apercevons que la quantité d'ammoniac adsorbée par le modèle ne suffit pas pour expliquer les courbes expérimentales. Il faut « recalibrer » la surface de la ligne en la multipliant par 30 à 50 afin d'obtenir un résultat équivalent aux mesures expérimentales. La surface de notre solide ne se limite donc pas à une adsorption monomoléculaire, mais plutôt à une adsorption multicouche. Ainsi, il paraît évident que l'adsorption de l'ammoniac sur une surface inox peut être décrite plus précisément par la méthode BET ou celle de Freundlich.

On obtient ainsi des courbes proches de nos essais expérimentaux, cf. *Figure 134* et *Figure 140*.

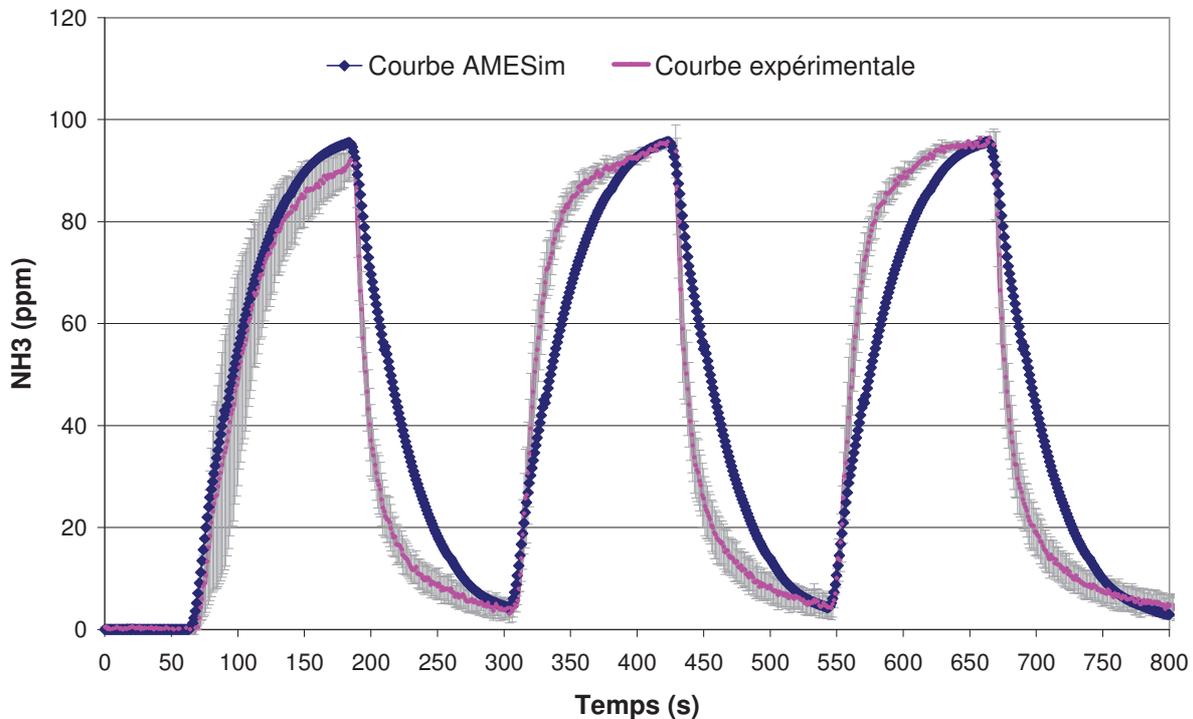


Figure 134 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne de 40°C; les zones ombrées en gris représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

L'erreur relative de la courbe expérimentale de l'essai à 40°C, cf. *Figure 134*, est relativement importante, cela est dû au fait que cette erreur relative a été calculée à partir de deux courbes pour le même essai qui présentaient des valeurs très différentes. En effet, le test d'injection à 40°C a été le premier à être effectué chronologiquement et a donc présenté un maximum d'adsorption.

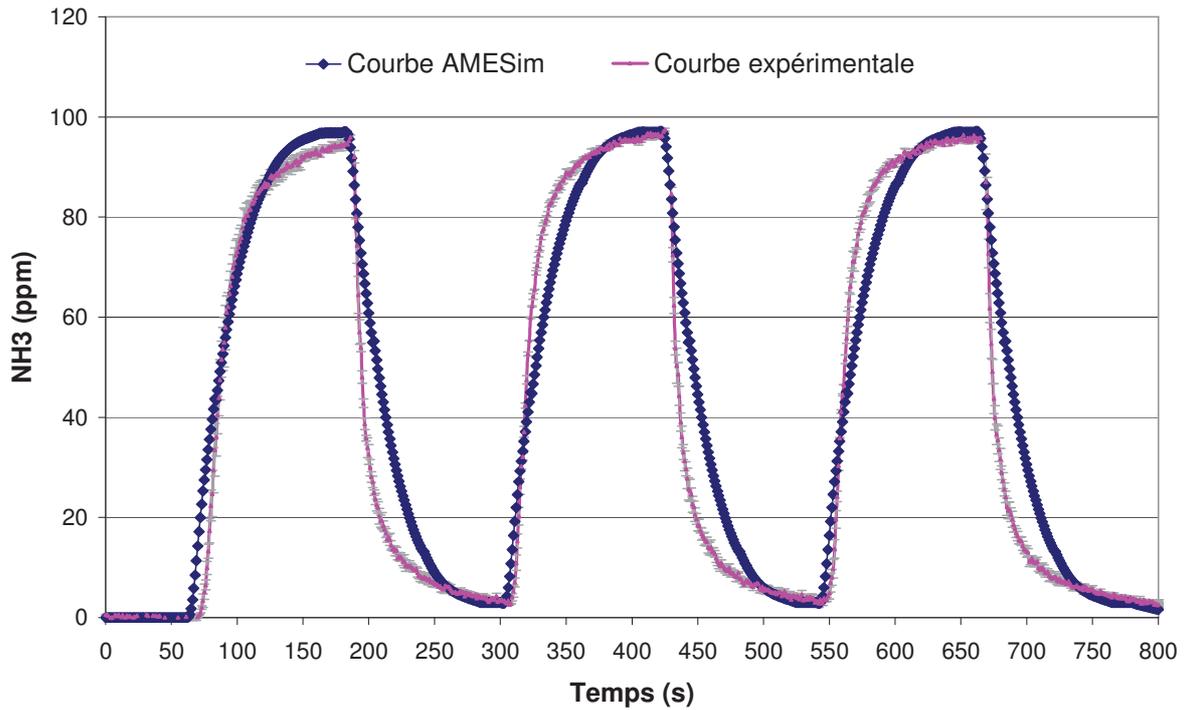


Figure 135 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne de 60°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

L'erreur relative sur la courbe expérimentale de la Figure 135 et des figures suivantes est beaucoup moins importante par rapport à celle de la Figure 134, car la ligne en inox ayant été passivée par le premier essai (celui à 40°C), il existe donc peu de variations entre deux courbes d'un même essai.

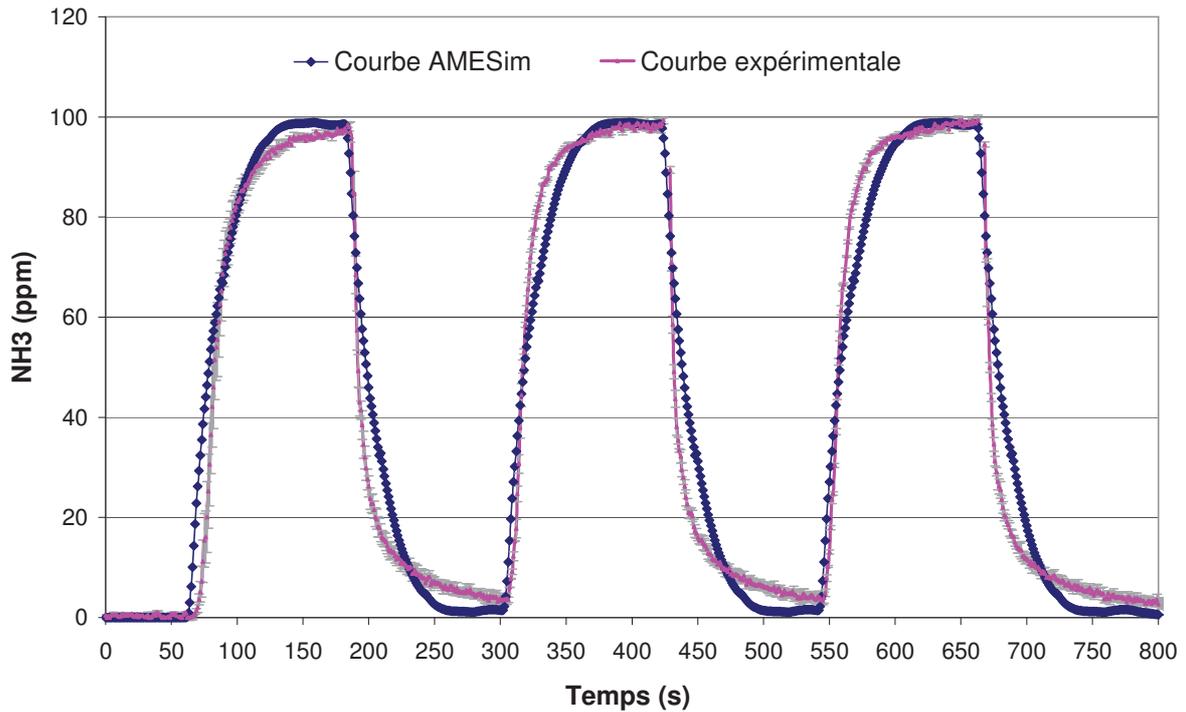


Figure 136 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 90°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

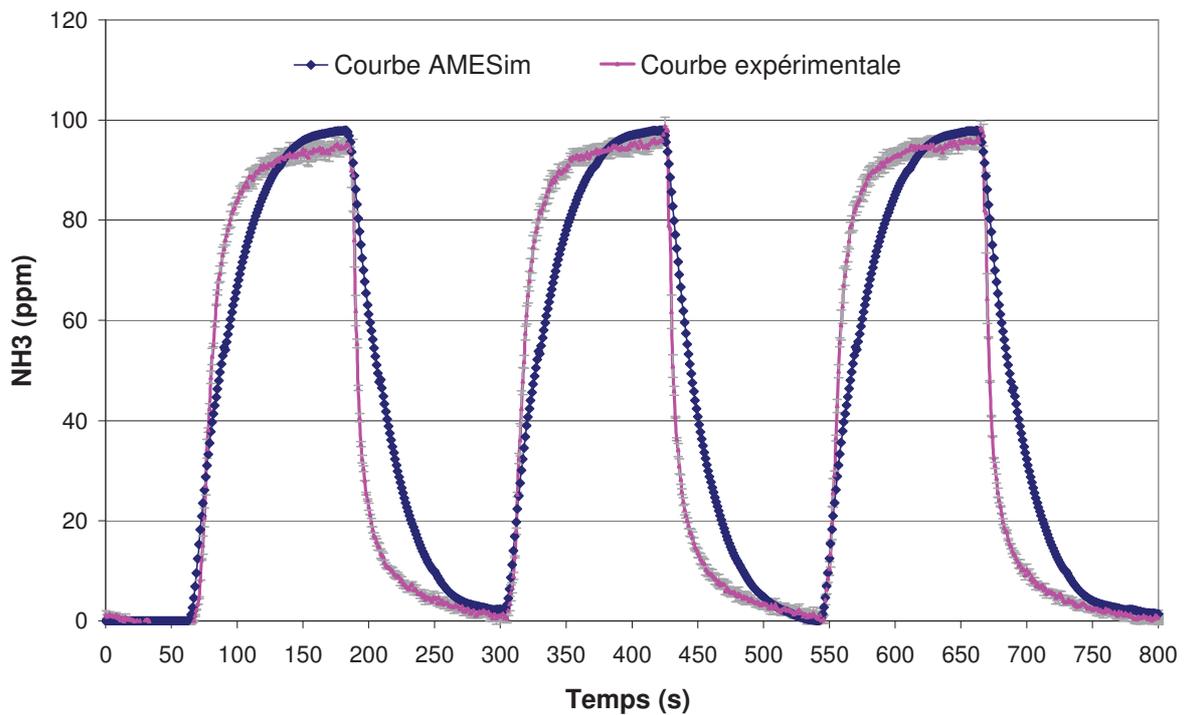


Figure 137 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 113°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

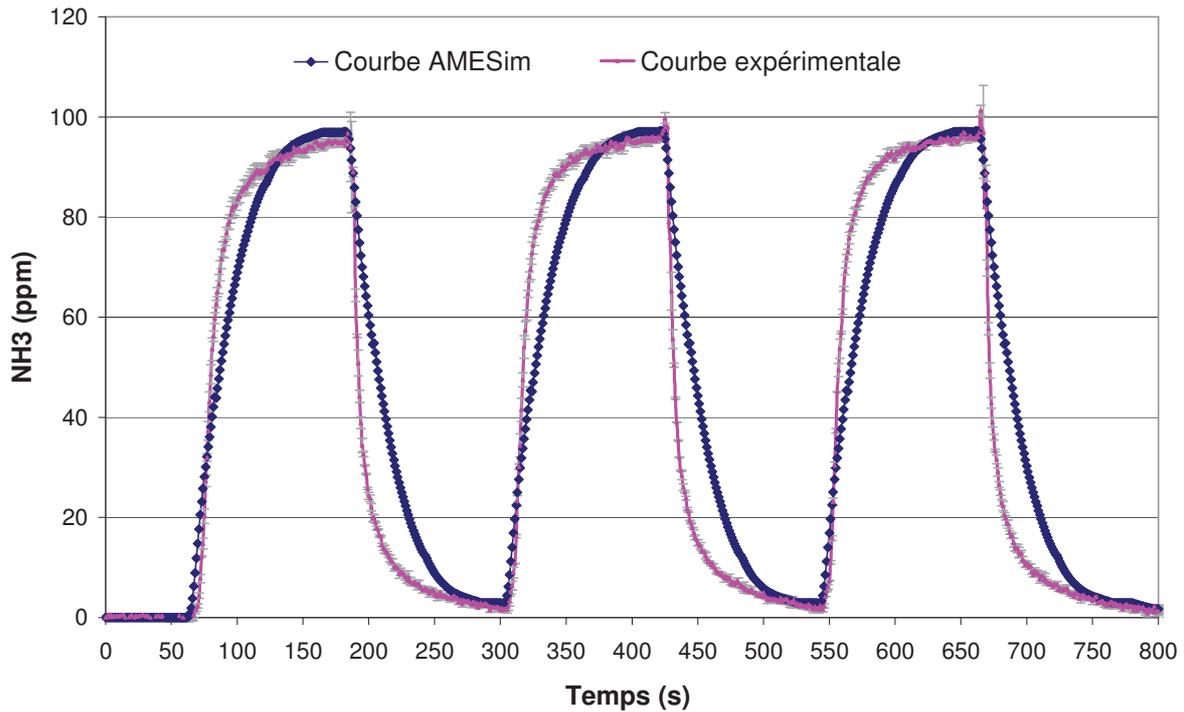


Figure 138 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 150°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

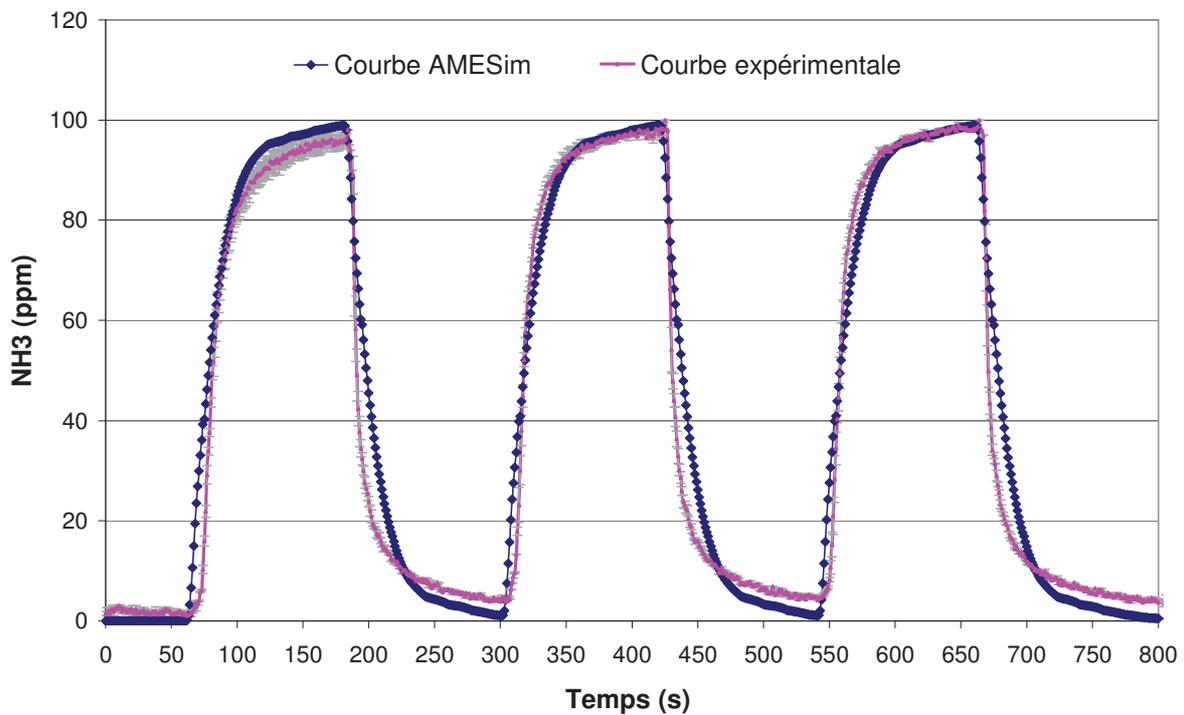


Figure 139 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 175°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

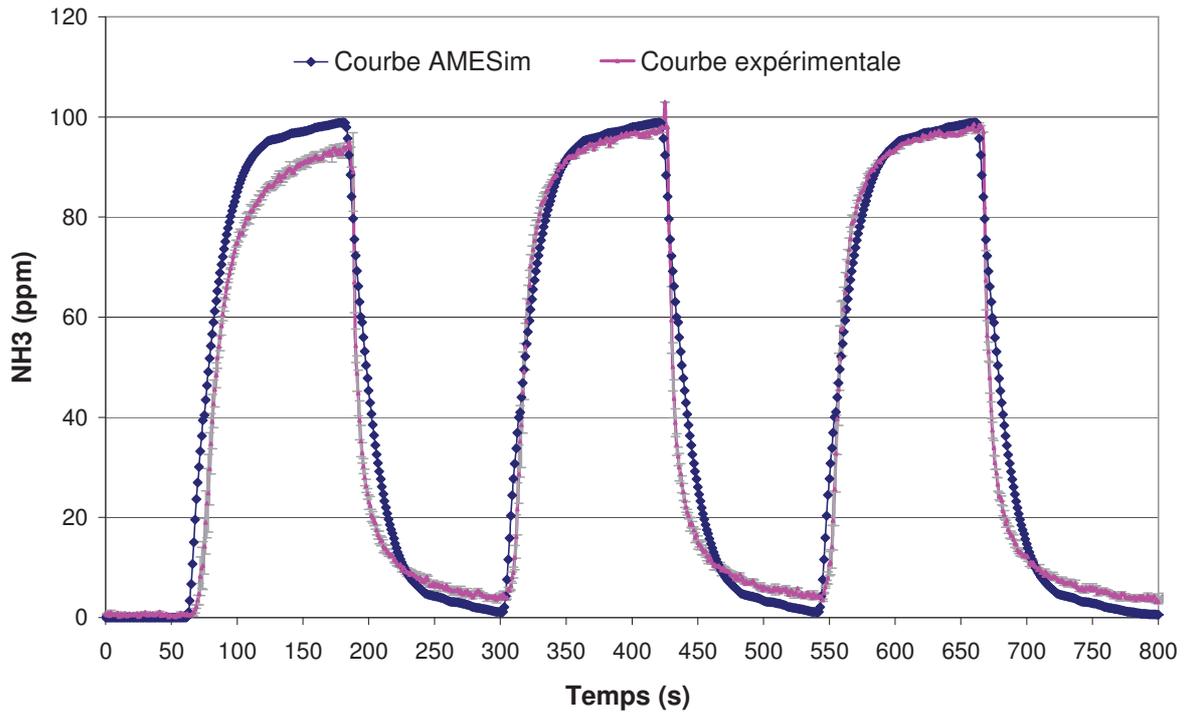


Figure 140 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne inox de 190°C; les zones ombrées représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

En observant, le nombre de couches nécessaire pour faire correspondre la courbe calculée à la courbe expérimentale, cf. *Tableau 30*, on s'aperçoit que ce sont les températures 90, 175 et 190°C qui nécessitent le moins de couches monomoléculaires, 30 couches pour représenter au mieux le phénomène d'adsorption à ces températures.

Essai	40°C	60°C	90°C	113°C	150°C	175°C	190°C
Nombre des couches moléculaires	50	40	30	40	40	30	30

Tableau 30 Nombre de couches moléculaires nécessaires pour ajuster les courbes calculées aux courbes expérimentales pour chaque température testée

De même, on s'aperçoit *Figure 141* que les courbes 60, 90, 113 et 150 °C sont superposées. En effet, ces courbes représentent un nombre de couches similaires 40 sauf pour la courbe à 90°C pour laquelle son modèle représente 30 couches. Cependant sa température est plus proche des températures 60 et 113°C et c'est sans doute pourquoi cette courbe ne présente pas de similitudes avec les courbes 175 et 190°C.

Dans un premier temps, nous pouvons donc conclure que les températures 90, 175 et 190°C semblent être sujet à une adsorption plus faible que pour les autres températures.

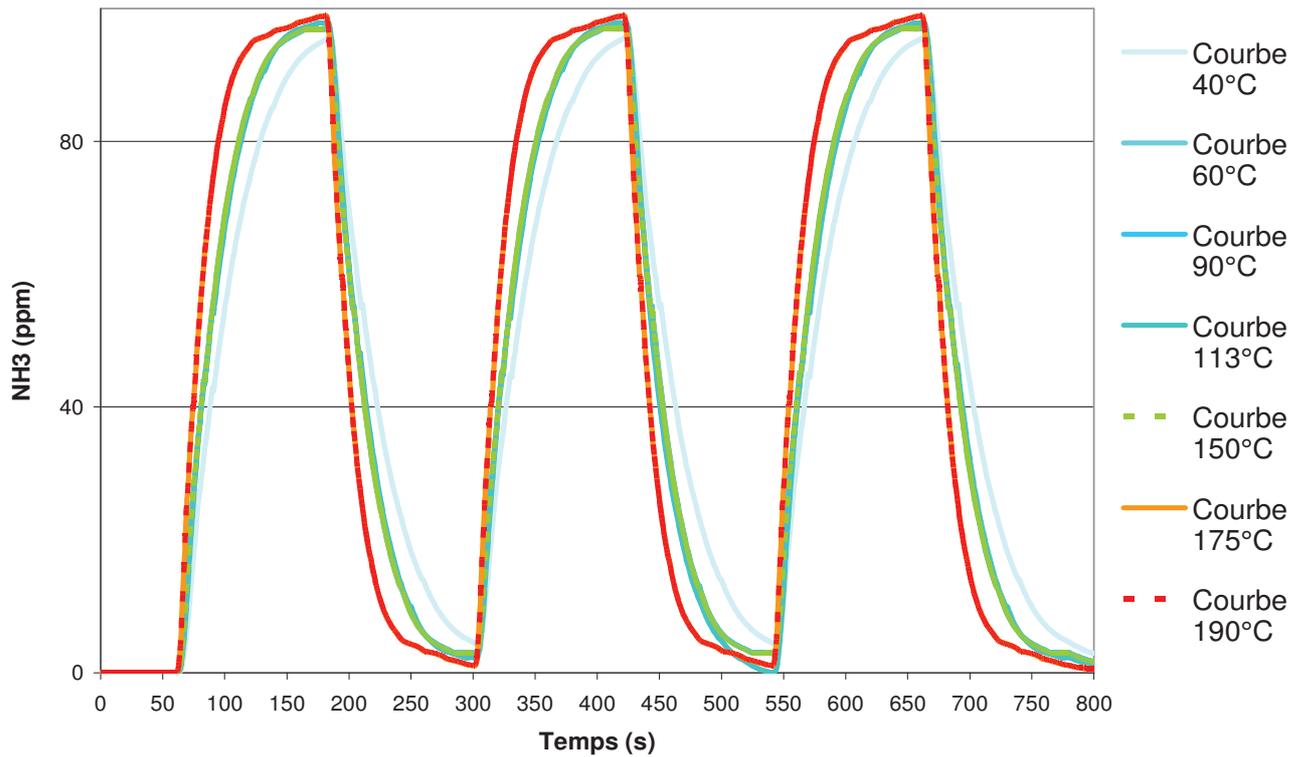


Figure 141 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculées par le modèle AMESim, en fonction du temps, pour les températures de 40 à 190°C

Sur les Figures 134, 137 et 138, c'est à dire pour la représentation des courbes 40, 113 et 150°C, on observe que les courbes expérimentales et calculées présentent de nombreux points discordants.

Sur la Figure 142, on s'aperçoit qu'il existe une bonne adéquation modèle/expérience, les points des courbes expérimentales et calculées concordent bien entre eux pour les courbes 60, 175 et 190°C, les coefficients de corrélation présentent une valeur proche de 1. Cependant, pour les courbes 40 et 113°C, les coefficients de corrélation se situent plutôt autour de 0,89, donc assez éloignés de la valeur "1". Il semble exister un phénomène particulier pour ces températures qui ne peut pas être simulé avec notre modèle.

Ainsi, nous avons pu mettre en avant qu'il existe certaines températures pour lesquelles notre modèle est moins performant, il s'agit de 40, 113 et 150°C.

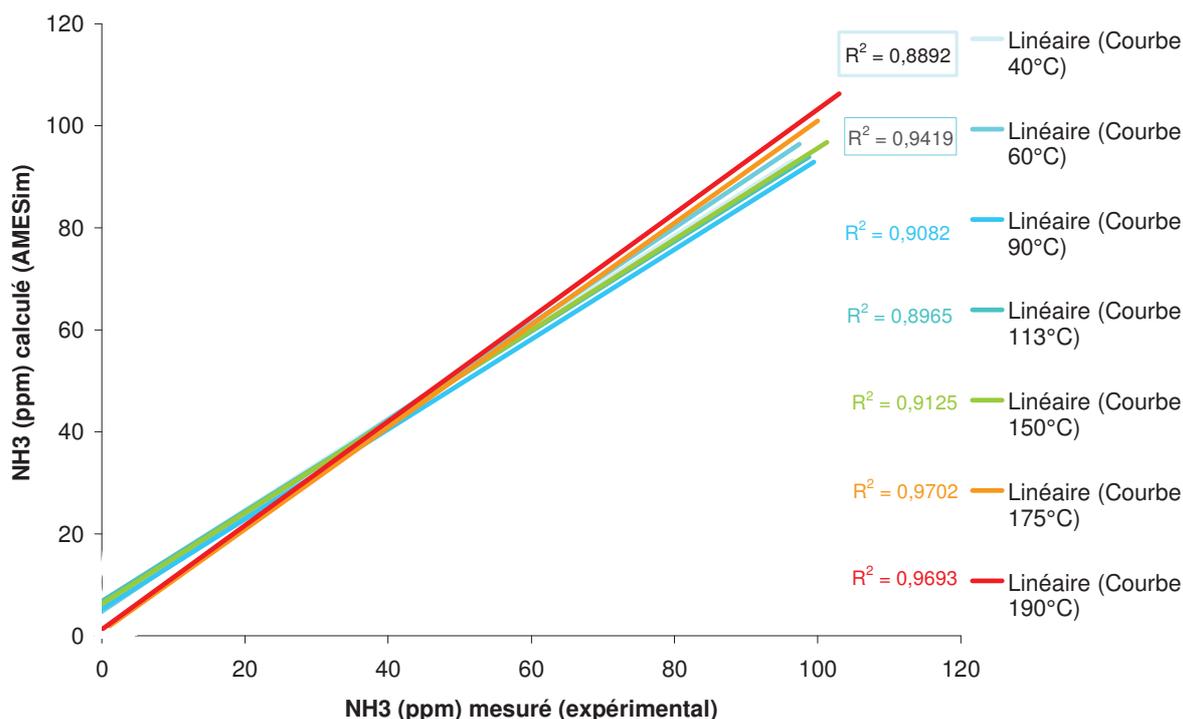


Figure 142 Comparaison des concentrations en NH₃ mesurées et calculées pour les températures de 40 à 190°C

6. Construction du modèle de ligne en PTFE

Étant donné que le logiciel ne possède pas les constantes liées au solide PTFE, ce sont les résultats expérimentaux qui vont nous permettre de calibrer le modèle de ligne à partir des courbes d'ammoniac mesurées en fonction du temps.

A partir du modèle de ligne en inox de longueur 3 m, il est possible de reconstituer la ligne en PTFE en faisant coïncider les résultats du modèle avec les résultats des expérimentations d'injection de gaz étalon dans la ligne en PTFE.

Pour cela, il suffit de déterminer la surface d'adsorption permettant d'obtenir des résultats proches de ceux des essais expérimentaux.

Nous avons ainsi pu obtenir un modèle pour la ligne en PTFE de longueur 3 m au plus proche de la réalité. Les résultats de ces modèles sont présentés sur la *Figure 143* pour une température de 113°C, et sur la *Figure 144* pour une température de 190°C.

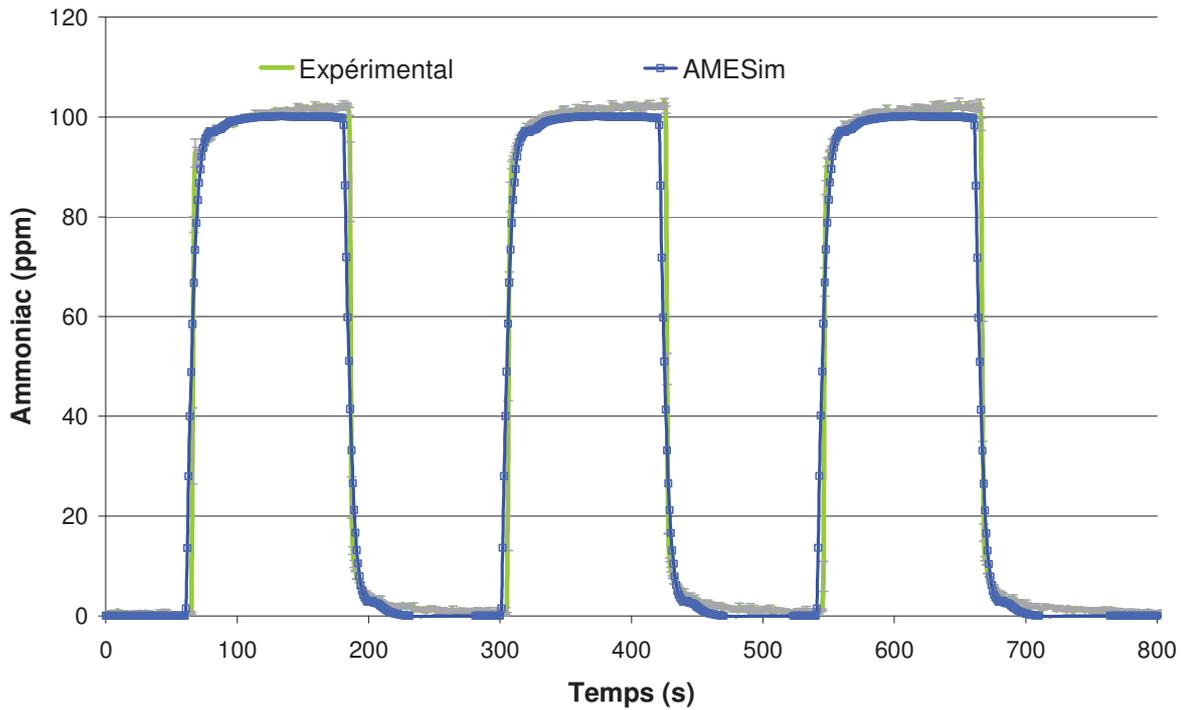


Figure 143 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne PTFE de 113°C; les créneaux représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

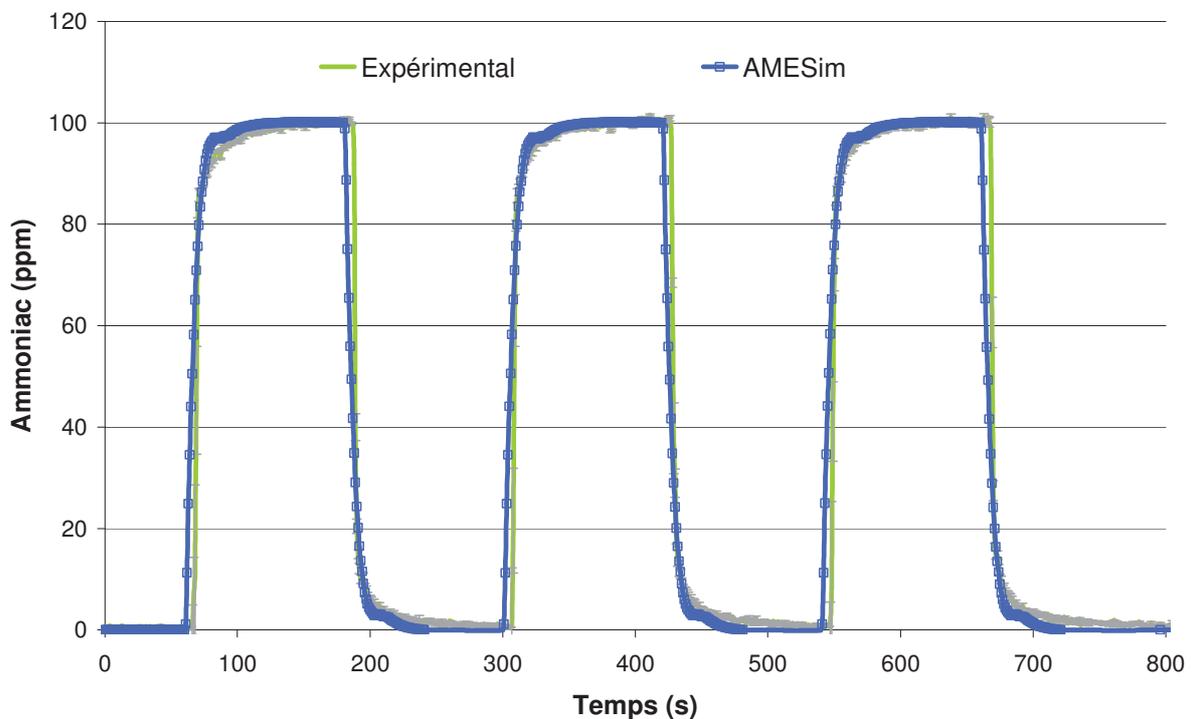


Figure 144 Courbes d'ammoniac (ppm) expérimentale et calculée (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais à une température de consigne de ligne PTFE de 190°C; les créneaux représentent l'erreur relative des mesures expérimentales.

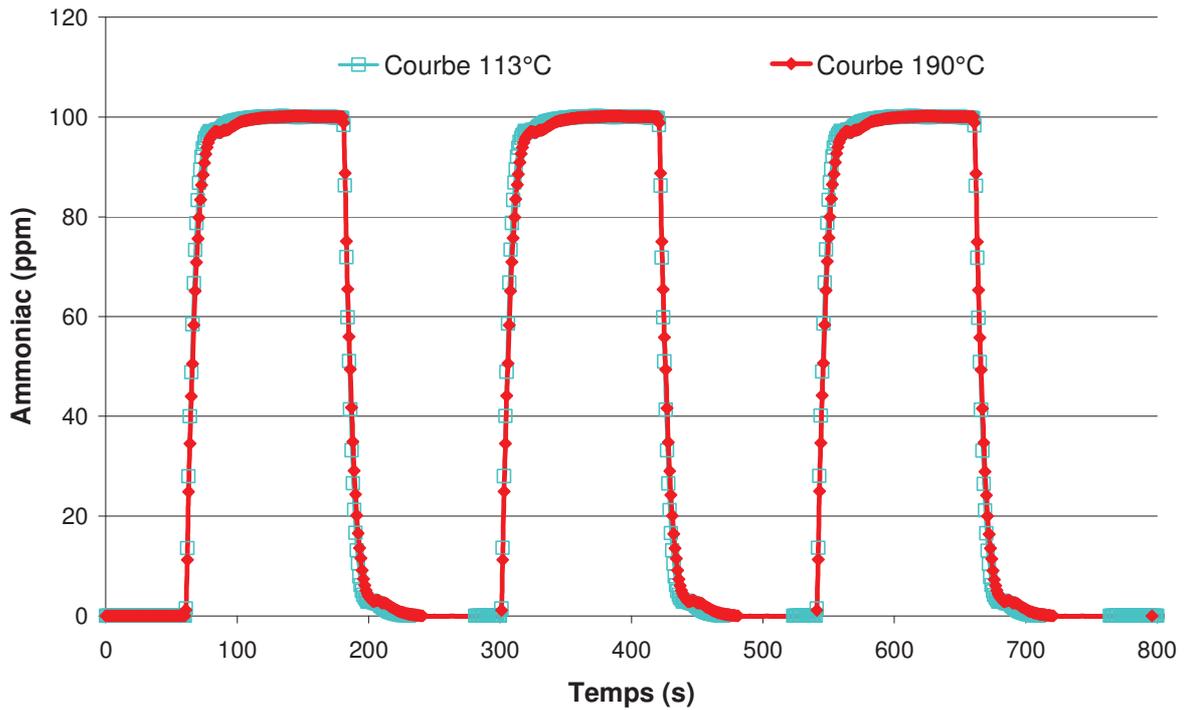


Figure 145 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculé par le modèle AMESim, en fonction du temps, pour les températures de 113 et 190°C

Nous pouvons observer sur la Figure 145 que les courbes pour les deux températures se superposent quasiment. De plus, sur la Figure 146, les coefficients de corrélation ont pour valeur environ 0,98, proche de "1", pour les deux courbes. Ainsi, nous pouvons conclure sur la bonne adéquation modèle/expérience. Cette bonne adéquation est sans doute due à la présence d'une adsorption faible comparée à la ligne en inox.

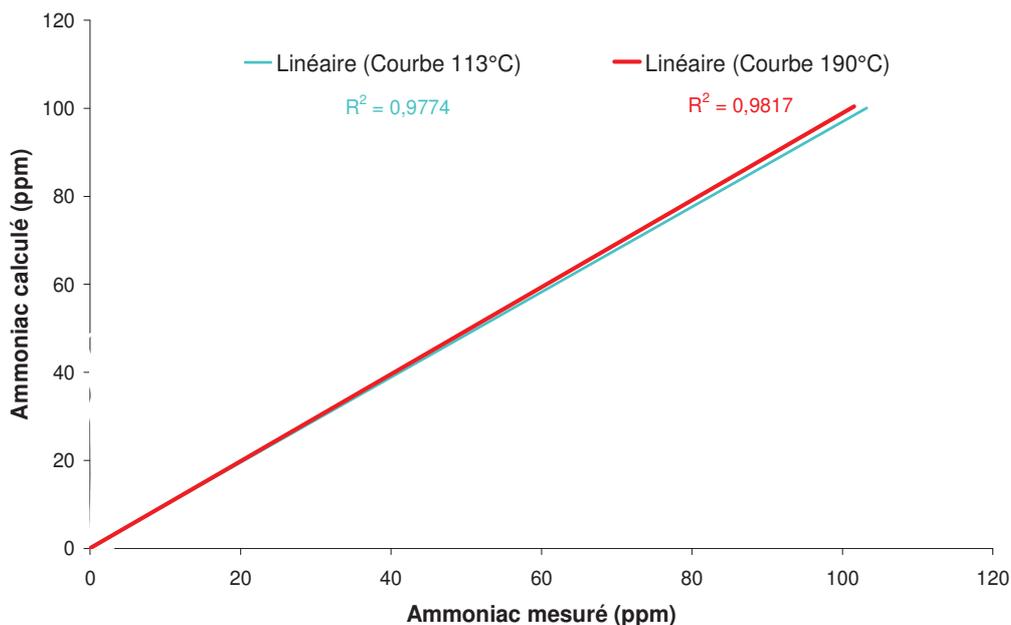


Figure 146 Comparaison des concentrations en NH_3 mesurées et calculées pour les températures 113 et 190°C

7. Comparaison des systèmes de prélèvement des baies FTIR et FTUV

Il est possible de reconstruire les modèles de prélèvement des baies FTIR et FTUV vus précédemment au cours du Chapitre III. Le système de prélèvement de la baie FTIR était chauffée à 113°C et comportait : une ligne en inox de 2 m (diamètre 6/8mm), un préfiltre Horiba en fibre de papier [105] et une ligne Horiba en PTFE de 6 m (diamètre 4/6mm). Le système de prélèvement de la baie FTUV était chauffée à 190°C et comportait : une ligne en PTFE de 3 m (diamètre 6/8mm), une pompe en PTFE (débit fixé à 2 L/min) et une ligne en PTFE de 1,5m (diamètre 6/8mm).

Etant donné que la baie FTIR est elle-même équipée d'une pompe équivalente à celle de la pompe du système de prélèvement de la baie FTUV, il est possible de négliger la présence de la pompe dans le prélèvement de la baie FTUV. Il s'agit de pompes de type KNF (référence : PM 18679-026.16) toutes deux à membranes en PTFE.

Dans un premier temps, les lignes sont modélisées sans les filtres, la ligne en inox 2 m couplée avec la ligne en PTFE 6 m pour la baie FTIR d'une part et la ligne en PTFE 3 m suivie de la ligne en PTFE 1,5 m d'autre part, cf. *Figure 147*. Les débits sont fixés à 2 L/min pour le modèle de prélèvement de la baie FTUV et à 5 L/min pour la baie FTIR. Les températures sont fixées à 190°C pour le système de prélèvement de la baie FTUV et à 113°C pour la baie FTIR.

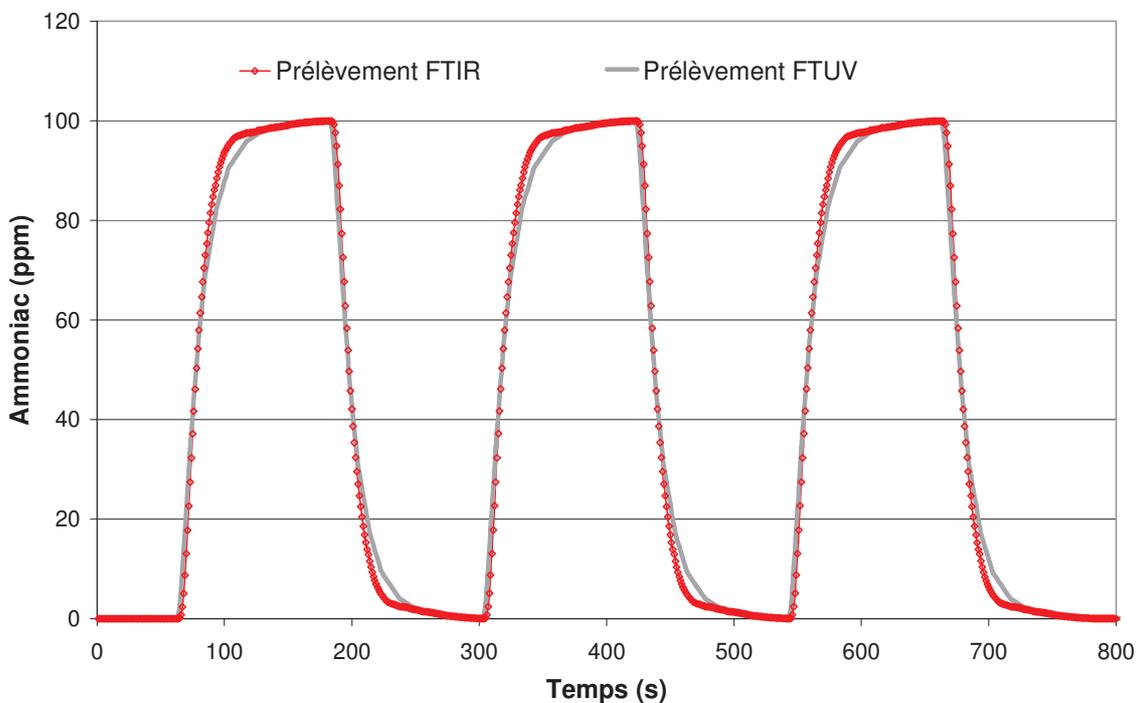


Figure 147 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement de la baie FTIR (température à 113°C, débit à 5L/min) et avec le système de prélèvement de la baie FTUV (température à 190°C, débit à 2L/min) sans les filtres.

Les résultats présentés *Figure 147* semblent démontrer que les systèmes de prélèvement des deux baies semblent équivalents. On observe un léger retard pour le système de prélèvement de la baie FTUV, d'environ 10 secondes sur le haut du créneau. Le résultat peut se comprendre par la différence des débits de gaz entre ces deux systèmes, malgré la présence d'inox dans le système de prélèvement de la FTIR, l'analyse semble avoir moins de retard grâce à son débit de prélèvement plus élevé.

Étant donné que les modèles de lignes en PTFE sont construits à partir du modèle de la ligne inox, il est impossible d'effectuer des tests d'adsorption en fonction de la température.

De plus, nous avons souhaité tester le paramètre débit afin d'observer si il a une influence sur le prélèvement pour la baie FTIR. Ainsi, nous avons testés deux valeurs de débits différentes pour le modèle de prélèvement de la baie FTIR : 2 et 5 L/min, cf. *Figure 148*.

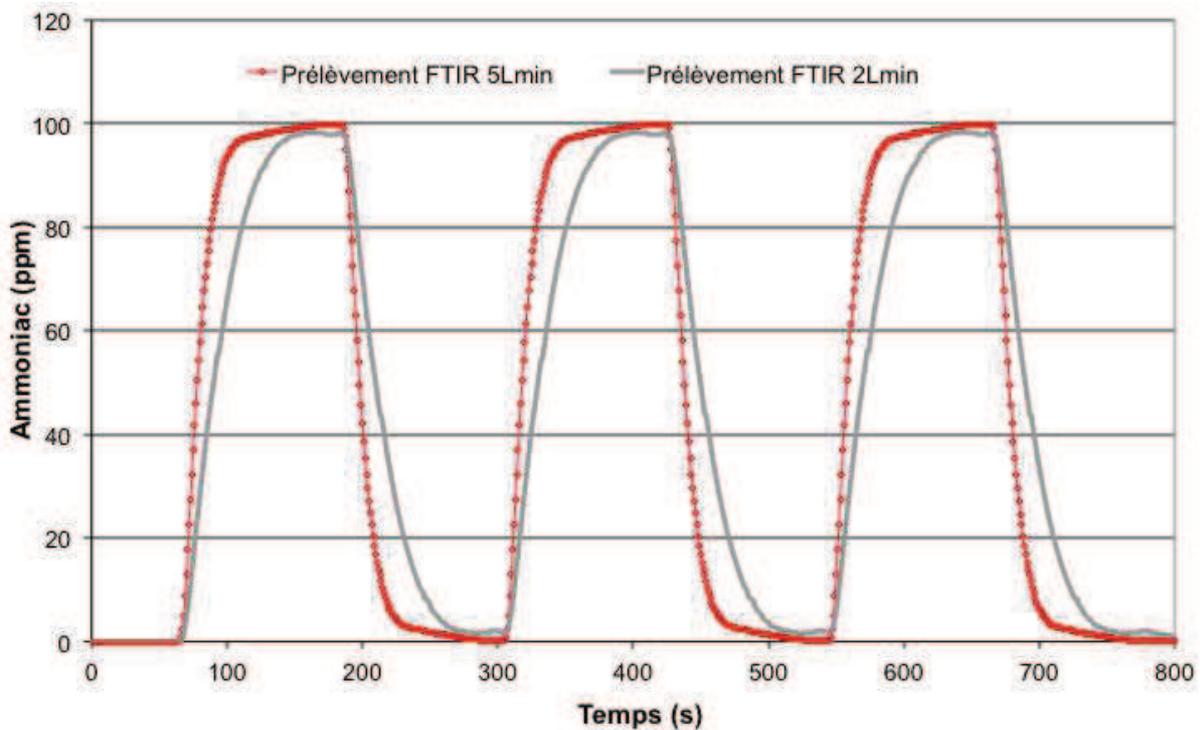


Figure 148 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement de la baie FTIR, débit à 5 et 2 L/min sans le filtre.

Selon la *Figure 148*, le débit à 5 L/min permet une acquisition plus rapide de la mesure d'ammoniac. Il semble améliorer considérablement le prélèvement en temps de réponse mais également en quantité. Ainsi, le débit semble être un paramètre influençant le prélèvement dans le système de prélèvement de la FTIR.

Si on compare la courbe obtenue pour le système de prélèvement de la FTIR avec un débit 2 L/min avec la courbe du modèle FTUV (dont le débit est 2 L/min), les systèmes de prélèvement au même

débit (2 L/min) présentent une nette différence avec un avantage pour le système de prélèvement de la baie FTUV, cf. *Figure 149*.

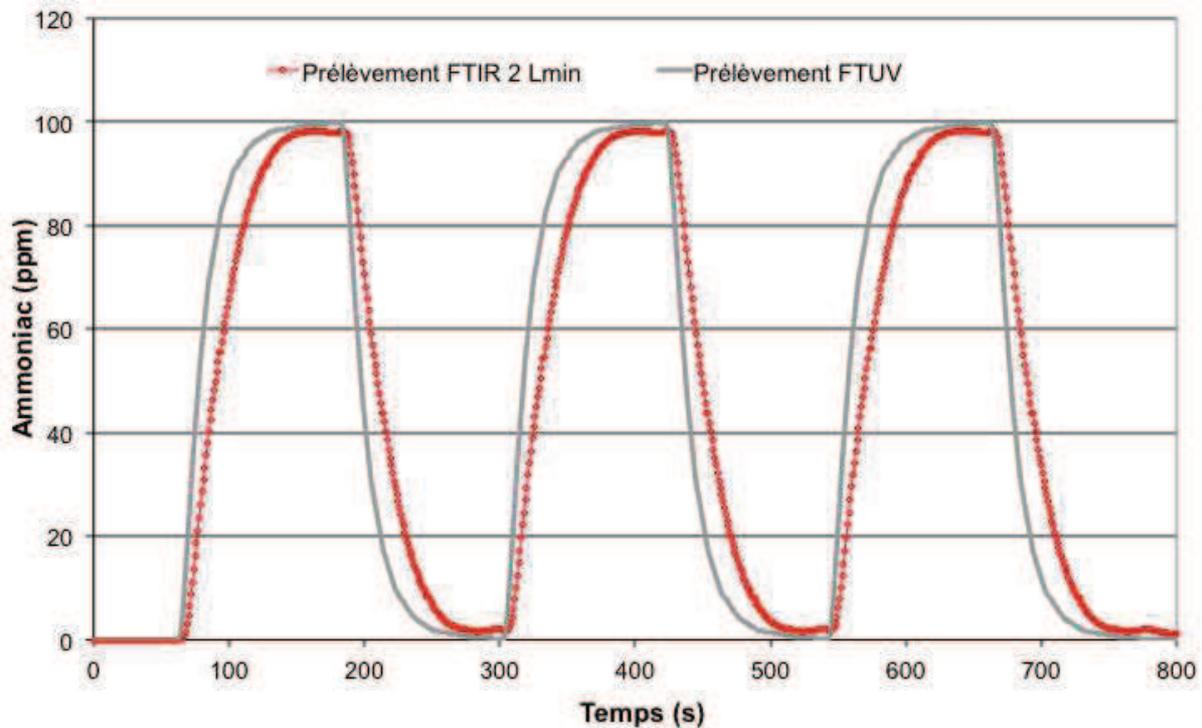


Figure 149 Courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim), en fonction du temps, pour les essais avec le système de prélèvement des baies FTIR et FTUV pour des débits à 2 L/min sans filtre.

Les filtres sont par la suite ajoutés à chaque système de prélèvement. La ligne chauffée (cf. *Figure 150*) utilisée pour le prélèvement de la baie FTUV possède un boîtier de filtre intégré (constructeur Winkler, référence WAF). Le filtre inséré à l'intérieur de ce boîtier (cf. *Figure 151*) est en inox fritté de diamètre 20 mm et de longueur 75 mm, la surface du filtre est de 300 cm², la finesse de filtre est de 2 µm jusqu'à 200°C (Winkler, référence WAZF0250).

Domaine d'application

Lignes chauffées pour le transport d'échantillons de gaz chargés de particules jusqu'à 200°C. Idéal pour les applications manuelles mobiles sous contrainte mécanique normale à élevée.

Structure

Figure 150 Ligne chauffée série WAF, avec boîtier de filtre chauffé intégré pour le transport d'échantillon jusqu'à 200°C (Source Winkler)



Figure 151 Élément de filtre chauffé (référence WAZF0250) en inox fritté présent dans le boîtier de filtre du modèle de ligne chauffée série WAF (Source Winkler)

La modélisation des filtres s'effectue à partir de l'élément EXHSCR001, il suffit d'augmenter le nombre de cellule par section ou porosité afin d'obtenir un filtre.

Dans un premier temps, le filtre de la ligne de prélèvement de la baie FTUV est modélisé, car nous possédons d'avantages de détails sur la géométrie de ce-dernier. Le matériau est le même que pour la ligne inox. Le diamètre et la longueur sont spécifiés, 20 et 75 mm, respectivement. Le nombre de cellules est indiqué, il est de 500 cellules par cm^2 selon le constructeur.

Le filtre de la ligne de prélèvement de la baie FTIR est un filtre Horiba (référence 88RH), en fibre de papier, de diamètre 19,6 mm et de longueur 90 mm. Les constantes pour le papier ne sont pas présentes dans la base de données du logiciel. Donc la modélisation du filtre est effectuée à partir du modèle de celui de la baie FTUV (en inox) recalé à l'aide des essais expérimentaux effectués au gaz étalon 100ppm sur la baie FTIR (cf. Chapitre IV).

Comme on a pu le voir dans la Figure 69 cf. Chapitre IV, l'effet de la ligne Horiba 6 m peut être négligé et donc la ligne complète peut être assimilée à l'ensemble : ligne inox 2 m et préfiltre Horiba.

Ainsi, puisque nous ne savons pas modéliser un filtre en papier nous allons recalculer les résultats du modèle avec les résultats expérimentaux pour la ligne complète, cf. courbe de la *Figure 69*.

Le résultat de cette comparaison est présenté dans la *Figure 152*. Sur cette figure, on s'aperçoit que la simulation a des limites pour modéliser la perte de produit au niveau du filtre papier, il existe un écart de 5 à 6 ppm en quantité mesurée d'ammoniac en sortie. Malheureusement nous ne sommes pas en mesure d'obtenir un résultat plus probant étant donné l'approximation sur le matériau constituant le filtre.

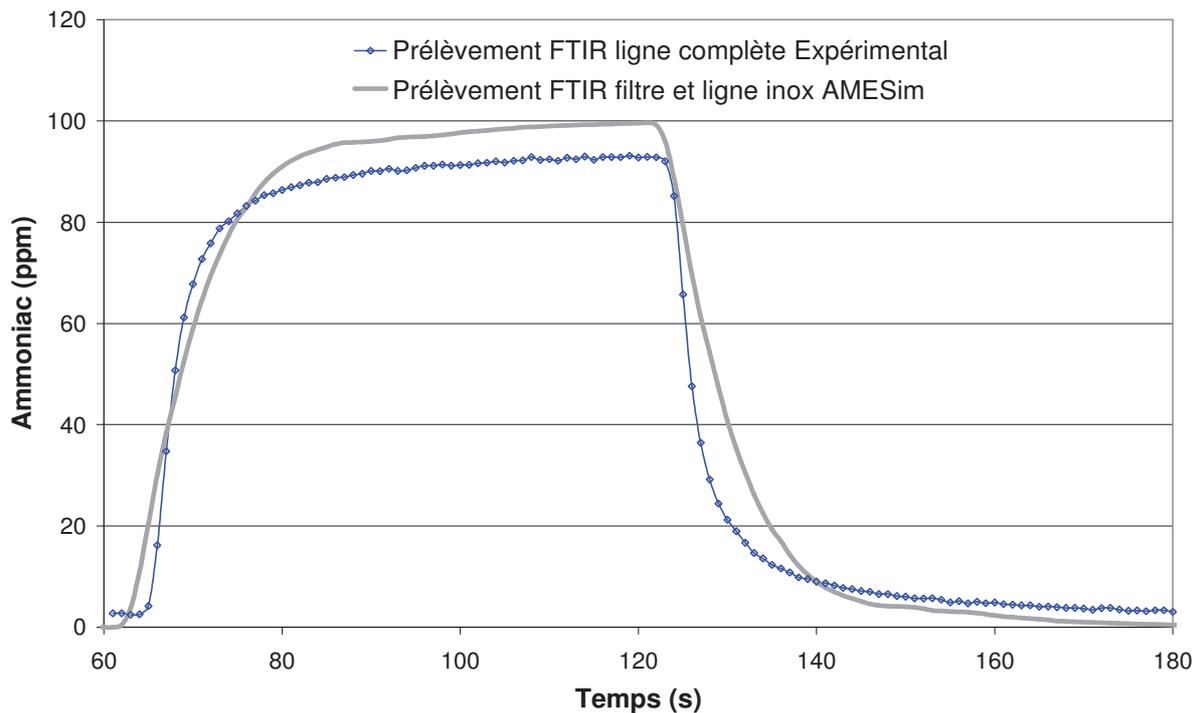


Figure 152 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculée (modèle AMESim) et mesurée (expérimental), en fonction du temps, pour le système de prélèvement complet de la baie FTIR, débits à 5 L/min, température à 113°C.

En conclusion, les deux systèmes de prélèvement complets sont comparés, cf. *Figure 153*. On observe que le système de prélèvement FTUV semble présenter un retard de réponse d'environ 10 s. De plus, la réponse de la baie FTIR devrait présenter un écart en quantité de 5 à 6 % selon la *Figure 152*. On s'aperçoit également que l'écart entre les deux types de prélèvement augmente avec les impulsions. A la 3^{ème} impulsion, un écart en temps plus important est observé. Il s'agit sans doute du fait que l'élément utilisé pour la modélisation est un élément de catalyseur SCR et qu'il agit en retenant de façon permanente l'ammoniac pour ne le relarguer qu'à une certaine température ou bien lorsque celui-ci est saturé.

Cependant, si l'on revient à la *Figure 53*, cf. Chapitre III, on a pu observer un décalage en temps de réponse entre les baies FTUV et FTIR, ce décalage était d'environ 1 minute avec un avantage pour la

baie FTIR. Ainsi, l'écart en temps semble se confirmer dans la modélisation même si dans ce cas il est moins important. De plus, toujours dans la *Figure 53*, cf. Chapitre III, on a pu observer un décalage en mesure entre les deux baies. La baie FTUV semblait donner des valeurs supérieures en quantité d'ammoniac comparées celles de la baie FTIR. Cependant, nos études sur le logiciel ne nous permettent pas de conclure sur une rétention plus ou moins importante en quantité d'ammoniac du filtre papier par rapport au filtre inox.

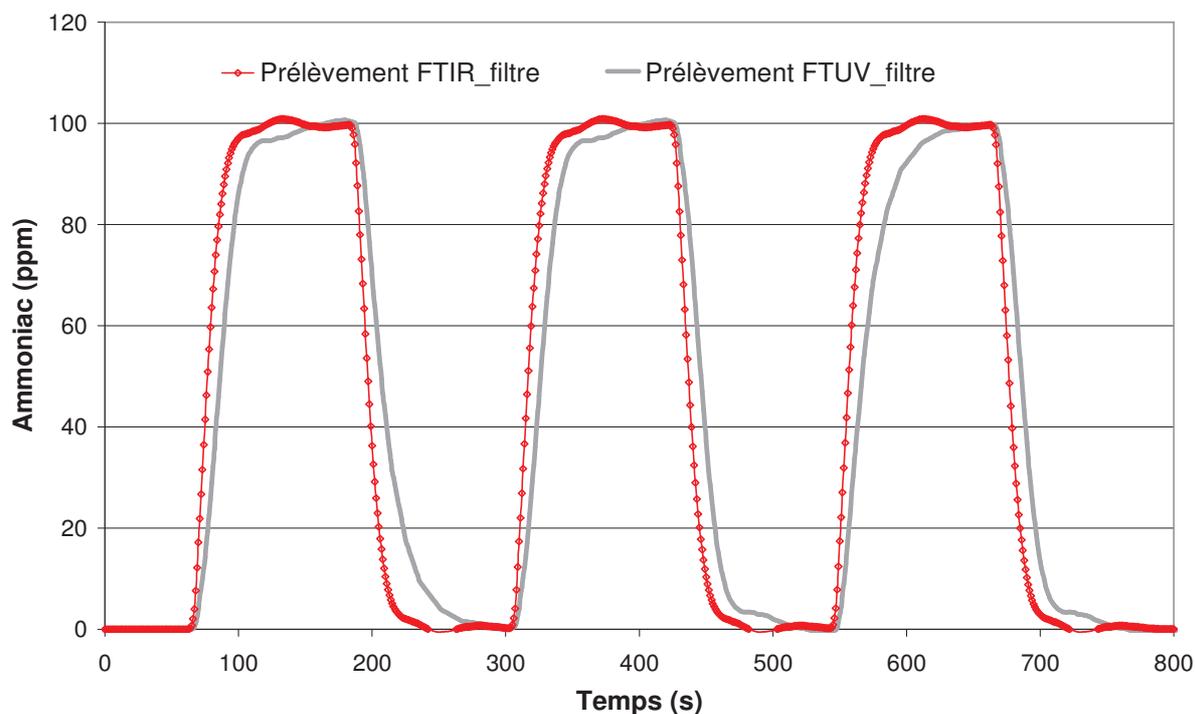


Figure 153 Comparaison des courbes d'ammoniac (ppm) calculées (modèle AMESim) en fonction du temps, pour le système de prélèvement complet des baies FTIR (débit 5L/min et température 113°C) et FTUV (débit à 2 L/min, température 113°C).

Les effets d'adsorption/désorption surtout visibles à la 1^{ère} injection pour la désorption sont d'avantages marqués pour la ligne FTUV qui est faite de lignes en PTFE et d'un filtre inox particulièrement adsorbant, cf. *Figure 153*. Cela peut s'expliquer par le fait que la modélisation du filtre inox comporte une surface beaucoup plus importante avec de nombreux pores par lequel le gaz circule et dans lequel l'ammoniac peut s'y adsorber de façon très importante.

8. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de comprendre que le phénomène d'adsorption d'ammoniac est multicouche, ce type d'isotherme n'est pas compatible avec l'isotherme de Langmuir, mais correspond à l'isotherme de BET ou de Freundlich.

De plus, l'ammoniac semble s'adsorber particulièrement, cependant il semblerait que ce soit surtout la nature du couple adsorbant-adsorbé qui soit à l'origine de la variation du degré d'adsorption comme

nous avons pu le voir pour la ligne en inox qui présentait une adsorption beaucoup plus importante que celle en PTFE.

Nous avons également pu déterminer que pour certaines températures, le modèle n'était pas complètement en accord avec les courbes expérimentales, pour les températures 40, 113 et 150°C pour la ligne en inox. Il semblerait qu'un phénomène différent apparaît pour ces températures.

La modélisation a permis la création de modèles de ligne de prélèvement relativement fidèles. Il s'agit d'un outil intéressant pour étudier le phénomène d'adsorption. On observe que le débit est d'une grande importance sur le temps de réponse ainsi que le matériau. De plus, la modélisation des lignes de prélèvement a permis de résoudre certains questionnements posés au cours du chapitre III sur les différences de système de prélèvement entre les baies FTIR et FTUV. Ainsi, nous avons pu déterminer quel était le paramètre qui influençait le plus le prélèvement. Il semblerait bien que ce soit la présence des filtres. Le filtre inox retarde d'avantage le temps de réponse que le filtre en papier. Nous avons pu mettre en évidence une bonne concordance expérience/calcul pour la ligne PTFE car elle présentait moins d'adsorption que la ligne en inox.

CONCLUSION GENERALE

Les normes Euro 6 étant très strictes en ce qui concerne les émissions de NO_x des véhicules Diesel, le post-traitement des gaz d'échappement devient nécessaire. La SCR (Selective Catalytic Reduction) est une des voies les plus prometteuses qui permet de convertir les NO_x en N₂. Cette technique déjà implantée sur les poids lourds, nécessite l'injection d'urée qui, transformée en ammoniac réduit les NO_x en N₂ à l'aide d'un catalyseur de réduction. Une bonne calibration de l'injection d'urée est fondamentale car si l'on injecte trop d'urée, de l'ammoniac risque d'être émis à l'échappement, et un déficit d'urée sera sanctionné par des émissions de NO_x. De plus de nombreuses réactions parasites peuvent conduire à l'émission de composés toxiques. Pour optimiser la calibration, il faut pouvoir mesurer avec précision les composés azotés dans les gaz d'échappement. Si des appareils de mesures sont déjà sur le marché, il ne faut pas oublier que le prélèvement des gaz est une étape clé du processus de mesure. C'est cette étape qui a été le sujet de ce travail

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la ligne d'échappement d'un véhicule Diesel équipé d'un catalyseur SCR afin de déterminer les gammes de variations de la température, de la pression et de la quantité d'eau selon les points de fonctionnement du moteur. Nous avons montré que les températures variaient entre 140 et 530°C, les pressions de 1 à 1,15 bars et l'humidité relative était comprise entre 3 et 14% volumique. Une revue de la littérature nous a permis de déterminer les réactions chimiques qui pourraient avoir une influence sur les résultats de mesure et de faire le point sur celles qui pouvaient se produire dans la ligne de prélèvement.

Profitant de l'installation au banc à rouleaux d'un véhicule prototype, pouvant être instrumenté, nous avons comparé deux types d'analyseurs déjà commercialisés: une baie FTUV et une baie FTIR. Nous avons mesuré les émissions du véhicule prototype installé sur un banc dynamométrique à rouleaux et réaliser des cycles de conduite normalisés. Les émissions des polluants ont été mesurées en fonction des différents paramètres (vitesses, charge, rapport de boîte de vitesse), définis par la réglementation.

Si l'analyseur FTUV permet de mesurer correctement NO et NH₃ en aval du catalyseur SCR, sa sensibilité aux gaz bruts l'empêche de mesurer en amont. La baie FTIR pouvait mesurer indifféremment dans les gaz bruts et dans les gaz dilués. De plus, la FTIR apporte des informations supplémentaires sur d'autres produits (HNCO, N₂O ...) avec un temps de réponse qui est compatible avec des mesures en temps réel dans les cycles NMVEG. Cependant, la quantification de ces produits reste toujours un souci. En effet, il est très difficile d'obtenir un résultat précis sachant que cette baie est fournie avec une calibration d'usine et qu'un étalonnage dans nos laboratoires (IFPEN Solaize) était

hors de portée étant donné la toxicité du H₂CO et du HCN. La méthodologie FTIR est un outil indispensable au développement d'un système d'urée SCR, toutefois il faut noter que la baie FTUV est un très bon compromis coût / efficacité si l'on ne s'intéresse qu'à l'ammoniac et à NO. Ces mesures nous ont également permis de mettre en évidence une importante rétention de l'ammoniac par les lignes de prélèvement, ce qui allonge le temps de réponse des analyseurs. Or la calibration de la SCR nécessite des mesures en temps réel, qui ne peuvent être obtenues sans une bonne connaissance des phénomènes se déroulant dans les lignes de prélèvement et ensuite par une optimisation de cette étape indispensable. L'étude paramétrique avec les gaz étalon a permis d'évaluer l'impact de la composition de la ligne de prélèvement, de sa longueur, et de sa température sur les phénomènes d'adsorption de NH₃.

Ce phénomène est très important notamment en début de mesure suite à une phase de passivation de la ligne, qui peut conduire à une sous-estimation de la concentration d'ammoniac émise. Durant la campagne d'analyse avec le FTUV, nous avons observé que les paramètres influençant le phénomène d'adsorption d'ammoniac dans les lignes de prélèvement étaient la longueur, l'encrassement, la température et le matériau de la ligne, la présence de filtre, un faible débit de gaz ainsi qu'une faible concentration des gaz.

Pour une bonne mesure de l'ammoniac, nous préconisons d'utiliser une ligne de prélèvement en PTFE la plus courte possible, non encrassée, avec un débit élevé de prélèvement. Les temps de réponse du système de prélèvement en PTFE se situent autour de 10 secondes pour une température mesurée en sortie de ligne comprise entre 50 et 54°C. Nous pouvons donc conclure sur la bonne adéquation de ce système de prélèvement avec les contraintes des procédures des normes automobiles. Nous avons également pu montrer que ce phénomène d'adsorption n'était pas permanent et qu'il s'agissait donc d'une adsorption physique.

La température pouvant être un paramètre très important pour les cinétiques d'adsorption nous avons étudié son impact sur un banc à gaz synthétiques. L'objectif était d'obtenir des informations sur le matériau et la température optimum pour le prélèvement de NH₃. Nous avons effectué des essais de prélèvement de gaz contenant de l'ammoniac à 25, 160 et 260°C, à l'aide d'une canne de prélèvement, chauffée entre 25 et 190°C. Les résultats de l'étude ont montré que la température optimum pour la canne de prélèvement était proche de 113°C et ce quelque soit la température des gaz à analyser.

Au cours de ces essais, nous avons également testé des matériaux polymères différents afin d'évaluer leur impact sur l'adsorption. Nous avons pu déterminer que c'était le PTFE qui perturbait le moins le prélèvement. De plus, nous avons pu mettre en évidence l'impact majeur des raccordements entre les lignes qui pouvaient créer des points froids et modifier la température. La cinétique des gaz étant fortement dépendante de la température, le prélèvement pouvait donc modifier la mesure des gaz.

En dernier lieu, nous nous sommes servis du logiciel AMESim (LMS Imagine Lab) qui est un logiciel de simulation pour la modélisation et l'analyse de systèmes 1D multi-domaines pour modéliser les lignes de prélèvement. L'objectif de cette modélisation était de pouvoir, à partir d'une mesure imparfaite, remonter à la concentration dans les gaz d'échappement. Pour ce faire, nous avons utilisé la bibliothèque disponible à l'IFP Énergies nouvelles, "IFP Exhaust" permettant de modéliser une canalisation de type ligne d'échappement. Nous avons pu ainsi composer un modèle basé sur la physique et notamment sur le transfert thermique pour définir au mieux nos conditions de prélèvement, dans une représentation géométrique unidimensionnelle. Cette approche nous donne la possibilité de simuler le comportement du système de prélèvement sous injection de gaz. Ce logiciel offre une suite de simulation 1D pour modéliser la canne de prélèvement, analyser l'écoulement et les pertes en ligne de l'ammoniac et des autres composés nitrés. Nous avons ainsi pu modéliser les cannes chauffées de type PTFE et inox et déterminer l'isotherme d'adsorption d'ammoniac mise en jeu.

Nous avons ainsi pu montrer que le débit des gaz avait un impact non négligeable sur le temps de réponse. Grâce à la modélisation des lignes de prélèvements nous avons pu expliquer les différences observées lors des mesures avec les baies FTIR et FTUV au banc à rouleaux. Il semblerait que le filtre utilisé pour protéger les baies d'analyses soit déterminant pour le résultat des mesures. En effet, le filtre en papier retiendrait d'avantage l'ammoniac que le filtre inox ce qui aurait tendance à minimiser la concentration mesurée par rapport à la concentration réelle. Le filtre inox générerait des temps de réponse plus importants que le filtre en papier, ce qui peut être très pénalisant pour la calibration.

Ce travail a permis d'approfondir les connaissances sur les phénomènes physiques et chimiques intervenant au cours de l'étape "prélèvement" des composés nitrés et notamment de l'ammoniac.

Cependant il faut bien noter que lors de nos essais, nous avons utilisé des gaz étalon. En conditions réelles, il ne s'agit pas de gaz étalon, mais d'une multitude de molécules diverses qui peuvent interagir ou s'agglomérer entre elles.

Si nous connaissons mieux les facteurs qui impactent le prélèvement de composés nitrés, il reste toutefois des pistes à explorer :

- de trouver un moyen pour calibrer la baie en HNCO et HCN afin de pouvoir quantifier ces produits dans l'échappement du véhicule
- d'étudier d'avantages les températures via des thermocouples placées à divers points de la ligne, afin d'éliminer les points froids
- d'étudier les interactions entre les gaz, en injectant les gaz présents habituellement à l'échappement Diesel dans un système tel que le BGS ; il est possible que certains gaz interagissent entre eux et altèrent ainsi la quantification
- de poursuivre la modélisation de la ligne de prélèvement en y ajoutant un module de cinétique chimique

Cette étude pourrait également trouver des applications dans d'autres domaines que l'automobile, par exemple dans le traitement des fumées industrielles issues de la combustion de carburant, ou bien dans l'agriculture sur la mesure d'ammoniac provenant de la décomposition des matières organiques azotés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **NASA** (2012) : *The moon and earth's atmosphere*,
http://www.nasa.gov/mission_pages/station/multimedia/gallery/iss030e031275.html.
- [2] **A.Jaecker-Voirol** (2007) : *Les polluants et la pollution atmosphérique. De la modélisation à l'expérimentation.*, Habilitation à Diriger des recherches IFP Energies nouvelles/Université Louis Pasteur Strasbourg.
- [3] **Service de l'observation et des statistiques** (2012) : *Chiffres clés du climat France et Monde*.
- [4] **IPCC** (2012) : *Intergovernmental Panel on Climate Change*,
http://www.ipcc.ch/home_languages_main_french.shtml.
- [5] **GIEC** (2007) : *Changements climatiques 2007: rapport de synthèse*.
- [6] **CEMT** (2007) : *Transports et émissions de CO2: Quels progrès?*, ISBN 92-821-2379-0.
- [7] **Ineris** (2012) : *Loi n° 96-1236 du 30/12/96 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie*,
http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.131.
- [8] **Ineris** (2012) : *Directive n° 96/62/CE du 27/09/96 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant*, http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.4339.
- [9] **Ineris** (2012) : *Arrêté du 02/02/98 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation*,
http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.2269.
- [10] **Legifrance** (2012) : *Arrêté du 10 janvier 2000 relatif à l'indice de qualité de l'air*,
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000581319&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [11] **Legifrance** (2012) : *Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites*,
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000775221&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [12] **Legifrance** (2012) : *Arrêté du 17 mars 2003 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public*,
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000778627&dateTexte=&categorieLien=id>.
- [13] **Legifrance** (2012) : *Décret n°2003-1085 du 12 novembre 2003 portant transposition de la directive 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 février 2002 et modifiant le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.*,
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=LEGITEXT000005693875>.
- [14] **Airparif** (2010) : *Les recommandations de l'OMS*,
<http://www.airparif.asso.fr/reglementation/recommandations-oms>.

- [15] **Airparif** (2012) : *Evaluation des risques de la pollution urbaine sur la santé en Ile-de-France*, <http://www.airparif.asso.fr/pollution/effets-de-la-pollution-sante>.
- [16] **ORS Ile-de-France** (2012) : *Le programme ERPURS- Les différentes études*, <http://www.ors-idf.org/index.php/air-exterieur/le-programme-erpurs?start=2>.
- [17] **M.Krzyzanowski, B.Kuna-Dibbert, et J.Schneider** (2005) : *Health effects of Transport-related Air pollution*, WHO, Regional Office for Europe, Copenhagen Available at <http://www.euro.who.int/document/e86650.pdf>.
- [18] **WHO** (2005) : *Particulate matter air pollution: how it harms health*, WHO, Regional Office for Europe, vol. Fact Sheet EURO/04/05: Berlin, Copenhagen, Rome.
- [19] **R. Vingarzan** (2004) : *A review of surface ozone background levels and trends*, Atmospheric Environment, vol. 38, issue 21, pp. 3431-3442.
- [20] **D.J. Jacob, J.A. Logan, G.M. Gardner, R.M. Yevich, C.M. Spivakovsky, S.C. Wofsy, S. Sillman, et M.J. Prather** (1993) : *Factors Regulating Ozone Over the United-States and Its Export to the Global Atmosphere*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, vol. 98, issue D8, pp. 14817-14826.
- [21] **R.D. Bojkov** (1986) : *Surface Ozone During the Second Half of the Nineteenth Century*, Journal of Climate and Applied Meteorology, vol. 25, issue 3, pp. 343-352.
- [22] **E. Uherek, T. Halenka, J. Borken-Kleefeld, Y. Balkanski, T. Berntsen, C. Borrego, M. Gauss, P. Hoor, K. Juda-Rezler, J. Lelieveld, D. Melas, K. Rypdal, et S. Schmid** (2010) : *Transport impacts on atmosphere and climate: Land transport*, Atmospheric Environment, vol. 44, issue 37, pp. 4772-4816.
- [23] **S. Matthes, V. Grewe, R. Sausen, et G.J. Roelofs** (2007) : *Global impact of road traffic emissions on tropospheric ozone*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 7, issue 7, pp. 1707-1718.
- [24] **J. Fuglestvedt** (2008) : *Climate forcing from the transport sectors*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), vol. 105, issue 2, pp. 454-458.
- [25] **CITEPA** (2012) : *Inventaire des Emissions de Polluants Atmosphériques et de Gaz à Effet de Serre en France - Séries Sectorielles et Analyses Etendues*, Rapport SECTEN.
- [26] **ADEME** (2011) : *Véhicules particuliers vendus en France_Evolution du marché, caractéristiques environnementales et techniques*, ISBN 978-2-35838-033-1.
- [27] **R. Joumard** (2005) : *The stakes of air pollution in the transport sector, from the French case*, Atmospheric Environment, vol. 39, issue 13, pp. 2491-2497.
- [28] **Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie** (2011) : *La pollution de l'air par les particules*, <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/1101/pollution-lair-particules.html>.
- [29] **K. Akihama, Y. Takatori, K. Inagaki, S. Sasaki, et M. Anthony** (2001) : *Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature*.
- [30] **D. Gary, S. Sasaki, Y. Huang, A. Jeffrey, et W. Daniel** (2005) : *New Diesel Emission Control Strategy to Meet US Tier 2 Emissions Regulations*.
- [31] **Maguin - A Moret Industries Company** (2012) : *Filtre à bougies céramique*, <http://www.maguin.com/Filtre-a-bougies-ceramiques.105#>.
- [32] **Association for Emissions Control by Catalyst** (2012) : *Oxidation catalysts*, <http://www.aecc.be/en/Technology/Catalysts.html>.

- [33] **Benoit Solivellas** (2009) : *Des diesels plus propres grâce au système SCR*, <http://www.cnetfrance.fr/cartech/scr-systeme-diesel-pollution-azote-39387871.htm>.
- [34] **A.Palmqvist, E.Jobson, L.Andresson, R.Granbro, M.Wendin, L.Megas, P.Nisius, A.Wiartalla, G.Lepperhoff, P.Blakeman, T.Ilkenhans, D.Webster, G.Haeffler, P.Van de Voorde, P.Schmidt-Zhang, U.Guth, et M.Wallin** (2004) : *LOTUS: A Co-operation for Low Temperature Urea-Based Selective Catalytic Reduction of NO_x*, SAE Technical Paper 2004-01-1294.
- [35] **H.Ishii, H.Suzuki, S.Hori, et Y.Goto** (2007) : *Emission Characteristics of a Urea SCR System under the NO_x Level of Japanese 2009 Emission Regulation*, SAE Technical Paper 2007-01-3996.
- [36] **K.Hirata, N.Masaki, H.Ueno, et H.Akagawa** (2005) : *Development of Urea-SCR System for a Heavy-Duty Commercial Vehicles*, SAE Technical Paper 2005-01-1860.
- [37] **P.Tennison, C.Lambert, et M.Levin** (2004) : *NO_x Control Development with Urea SCR on a Diesel Passenger Car*, SAE Technical Paper 2004-01-1291.
- [38] **W. Addy Majewski** (2005) : *Selective catalytic Reduction*, DieselNet Technology Guide.
- [39] **S.J.Schmiege et J.-H.Lee** (2005) : *Evaluation of Supplier Catalyst Formulations for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Ammonia*, SAE Technical Paper, issue 2005-01-3881.
- [40] **I.Nova, L.Lietti, E.Tronconi, et P.Forzatti** (2001) : *Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO_x-SCR reaction*, Chem.Eng.Science, vol. 56, issue 4, pp. 1229-1237.
- [41] **C.M.Schär, C.H.Onder, H.P.Geering, et M.Elsener** (2004) : *Control-Oriented Model of an SCR Catalytic Converter System*, SAE Technical Paper 2004-01-0153.
- [42] **Willi R., B.Roduit, R.Koeppel, A.Wokaun, et A.Baiker** (1996) : *Selective Reduction of NO_x by NH₃ over Vanadia-Based Commercial Catalyst : Parametric Sensitivity and Kinetic Modeling*, Chem.Eng.Sci., vol. 51, issue 11, pp. 2897-2902.
- [43] **Madia G., M.Koebel, M.Elsener, et A.Wokaun** (2002) : *Side reactions in the selective catalytic reduction of NO_x with various NO₂ fractions*, Ind.& Eng.Chem.Res., vol. 41, issue 16, pp. 4008-4015.
- [44] **M. Koebel, M. Elsener, et G. Madia** (2001) : *Recent Advances in the development of Urea-SCR for automotive applications*, SAE Technical Paper 2001-01-3625.
- [45] **F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann, et O. Deutschmann** (2007) : *Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-systems*, Applied Catalysis B-Environmental, vol. 70, issue 1-4, pp. 119-127.
- [46] **T. Todorova, D. Peitz, O. Krocher, A. Wokaun, et B. Delley** (2011) : *Guanidinium Formate Decomposition on the (101) TiO₂-Anatase Surface: Combined Minimum Energy Reaction Pathway Calculations and Temperature-Programmed Decomposition Experiments*, Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, issue 4, pp. 1195-1203.
- [47] **S.D. Yim, S.J. Kim, J.H. Baik, I.-S. Nam, Y.S. Mok, J.-H. Lee, B.K. Cho, et S.H. Oh** (2004) : *Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR process*, Ind.& Eng.Chem.Res., vol. 43, issue 16, pp. 4856-4863.
- [48] **M. Eichelbaum, R.J. Farrauto, et M.J. Castaldi** (2010) : *The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x: Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 97, issue 1, pp. 90-97.
- [49] **A. Lundström, T. Snelling, P. Morsing, P. Gabrielsson, E. Senar, et L. Olsson** (2011) : *Urea decomposition and HNCO hydrolysis studied over titanium dioxide, Fe-Beta and Gamma-Alumina*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 106, issue 3, pp. 273-279.

- [50] **P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, E. Dietz, D. Thielen, B. Anspach, et J. Brauer** (1999) : *Study of the urea thermal decomposition (pyrolysis) reaction and importance to cyanuric acid production*, American Laboratory, vol. 31, issue 16, pp. 13-+.
- [51] **L. Stradella et M. Argentero** (1993) : *A Study of the Thermal-Decomposition of Urea, of Related-Compounds and Thiourea Using Dsc and Tg Ega*, Thermochemica Acta, vol. 219, pp. 315-323.
- [52] **M. Koebel et E.A. Strutz** (2003) : *Thermal and hydrolytic decomposition of urea for automotive selective catalytic reduction systems: Thermochemical and practical aspects*, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 42, issue 10, pp. 2093-2100.
- [53] **P.A. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, et J. Brauer** (2004) : *Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel*, Thermochemica Acta, vol. 424, issue 1-2, pp. 131-142.
- [54] **A.M. Bernhard, D. Peitz, M. Elsener, A. Wokaun, et O. Krocher** (2012) : *Hydrolysis and thermolysis of urea and its decomposition byproducts biuret, cyanuric acid and melamine over anatase TiO₂*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 115, pp. 129-137.
- [55] **M. Eichelbaum, R.J. Farrauto, et M.J. Castaldi** (2010) : *The impact of urea on the performance of metal exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x Part I. Pyrolysis and hydrolysis of urea over zeolite catalysts*, Applied Catalysis B-Environmental, vol. 97, issue 1-2, pp. 90-97.
- [56] **J.C. Ball** (2001) : *A Toxicological Evaluation of Potential Thermal Degradation Products of Urea*, SAE Technical Paper 2001-01-3621.
- [57] **H.L. Fang et H.F.M. Da Costa** (2003) : *Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, issue 46, pp. 17-34.
- [58] **M. Koebel et M. Elsener** (1995) : *Determination of urea and its thermal decomposition products by high-performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography A, vol. 689, issue 1, pp. 164-169.
- [59] **O. Krocher, M. Elsener, et M. Koebel** (2005) : *An ammonia and isocyanic acid measuring method for soot containing exhaust gases*, Analytica Chimica Acta, vol. 537, pp. 393-400.
- [60] **C. Scott Sluder, J.M.E. Storey, S.A. Lewis, et L.A. Lewis** (2005) : *Low Temperature Urea Decomposition and SCR Performance*, SAE Technical Paper 2005-01-1858.
- [61] **E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, et T. Burkhardt** (2005) :
Modelling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust after treatment: Dynamic effects at low temperature, Catalysis Today, vol. 105, issue 3-4, pp. 529-536.
- [62] **M. Koebel, M. Elsener, et G. Madia** (2001) : *Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO₂ at low temperatures*, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 40, issue 1, pp. 52-59.
- [63] **Creff Yann, Frobert Arnaud Leblanc Mickael Raux Stephane** (2009) : *SCR pour véhicule particulier. Etude d'une solution de traitement des NO_x pour moteur Diesel par SCR à l'urée*, 60818.
- [64] **T.M.I. Mahlia, S. Tohno, et T. Tezuka** (2012) : *A review on fuel economy test procedure for automobiles: Implementation possibilities in Malaysia and lessons for other countries*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, issue 6, pp. 4029-4046.
- [65] **S. Raunier, T. Chiavassa, F. Marinelli, A. Allouche, et J.P. Aycard** (2003) : *Reactivity of HNCO with NH₃ at low temperature monitored by FTIR spectroscopy: formation of NH₄⁺OCN⁻*, Chemical Physics Letters, vol. 368, issue 5, pp. 594-600.

- [66] **France Scientifique** (2012) : *Adsorption de gaz*, <http://www.france-scientifique.fr>.
- [67] **Guy Collin** (2012) : *Cours de cinétique*, http://wwwens.uqac.ca/chimie/Cinetique_chimique/.
- [68] **I. Langmuir** (1916) : *THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS*, Journal of the American Chemical Society, vol. 38, issue 11, pp. 2221-2295.
- [69] **S. Brunauer, P.H. Emmett, et E. Teller** (1938) : *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society, vol. 60, issue 2, pp. 309-319.
- [70] **M. Jaroniec** (1975) : *Adsorption on Heterogeneous Surfaces - Exponential Equation for Overall Adsorption-Isotherm*, Surface Science, vol. 50, issue 2, pp. 553-564.
- [71] **R. Van Helden, R. Verbeek, et F. Willems** (2004) : *Optimization of Urea SCR deNOx Systems for HD Diesel Engines*, SAE Technical Paper 2004-01-0154.
- [72] **A.P. Walker, P.G. Blakeman, T. Ilkenhans, B. Magnusson, A.C. McDonald, P. Kleijwegt, F. Stunnenberg, et M. Sanchez** (2004) : *The Development and In-Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalyst Systems*, SAE Technical Paper 2004-01-1289.
- [73] **L. Hofmann, K. Rusch, S. Fischer, et B. Lemire** (2004) : *Onboard Emissions Monitoring on a HD Truck with an SCR System Using NOx Sensors*, SAE Technical Paper 2004-01-1290.
- [74] **W. Müller, H. Ölschlegel, A. Schäfer, N. Hakim, et K. Binder** (2003) : *Selective Catalytic Reduction - Europe's NOx Reduction Technology*, SAE Technical Paper 2003-01-2304.
- [75] **T. Tao, Y. Xie, S. Dawes, I. Melscoet-Chauvel, M. Pfeifer, et P.C. Spurr** (2004) : *Diesel SCR NOx Reduction and Performance on Washcoated SCR Catalysts*, SAE Technical Paper 2004-01-1293.
- [76] **S. Saito, R. Shinozaki, A. Suzuki, H. Jyoutaki, et Y. Takeda** (2003) : *Development of Urea-SCR System for Commercial Vehicle - Basic Characteristics and Improvement of NOx Conversion at Low load Operation*, SAE Technical Paper 2003-01-3248.
- [77] **S. Nakatani, T. Yoshimura, Y. Mori, N. Kihara, M. Adachi, Y. Goto, et H. Suzuki** (2004) : *Development of a Real-time NH3 Gas Analyzer Utilising Chemi-luminescence for Vehicle Emission Measurement*, SAE Technical Paper 2004-01-2907.
- [78] **G. Lenaers et M. Van Poppel** (2005) : *A Tunable Diode Laser Measurement Technique for the On-Board Evaluation of Tail Pipe Ammonia Emissions*, SAE Technical Paper 2005-24-018.
- [79] **N.M. Ngwabie, K.H. Jeppsson, S. Nimmermark, C. Swensson, et G. Gustafsson** (2009) : *Multi-location measurements of greenhouse gases and emission rates of methane and ammonia from a naturally-ventilated barn for dairy cows*, Biosystems Engineering, vol. 103, issue 1, pp. 68-77.
- [80] **D.D. Parrish et F.C. Fehsenfeld** (2000) : *Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors*, Atmospheric Environment, vol. 34, issue 12-14, pp. 1921-1957.
- [81] **R.J. Yokelson, T.J. Christian, I.T. Bertschi, et W.M. Hao** (2003) : *Evaluation of adsorption effects on measurements of ammonia, acetic acid, and methanol*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, vol. 108, issue D20.
- [82] **J.D. Whitehead, M. Twigg, D. Famulari, E. Nemitz, M.A. Sutton, M.W. Gallagher, et D. Fowler** (2008) : *Evaluation of laser absorption spectroscopic techniques for eddy covariance flux measurements of ammonia*, Environmental Science & Technology, vol. 42, issue 6, pp. 2041-2046.
- [83] **S.B. Shah, G.L. Grabow, et P.W. Westerman** (2006) : *Ammonia adsorption in five types of flexible tubing materials*, Applied Engineering in Agriculture, vol. 22, issue 6, pp. 919-923.

- [84] **R.A. Ellis, J.G. Murphy, E. Pattey, R. van Haarlem, J.M. O'Brien, et S.C. Herndon** (2010) : *Characterizing a Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia*, Atmospheric Measurement Techniques, vol. 3, issue 2, pp. 397-406.
- [85] **F.C. Fehsenfeld, L.G. Huey, E. Leibrock, R. Dissly, E. Williams, T.B. Ryerson, R. Norton, D.T. Sueper, et B. Hartsell** (2002) : *Results from an informal intercomparison of ammonia measurement techniques*, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, vol. 107, issue D24.
- [86] **M. Mozurkewich** (1993) : *The Dissociation-Constant of Ammonium-Nitrate and Its Dependence on Temperature, Relative-Humidity and Particle-Size*, Atmospheric Environment Part A-General Topics, vol. 27, issue 2, pp. 261-270.
- [87] **M. Norman, C. Spirig, V. Wolff, I. Trebs, C. Flechard, A. Wisthaler, R. Schnitzhofer, A. Hansel, et A. Neftel** (2009) : *Intercomparison of ammonia measurement techniques at an intensively managed grassland site (Oensingen, Switzerland)*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 9, issue 8, pp. 2635-2645.
- [88] **J.Q. Ni et A.J. Heber** (2008) : *Sampling and measurement of ammonia at animal facilities*, ELSEVIER ACADEMIC PRESS INC, SAN DIEGO.
- [89] **V.R. Phillips, M.R. Holden, R.W. Sneath, J.L. Short, R.P. White, J. Hartung, J. Seedorf, M. Schroder, K.H. Linkert, S. Pedersen, H. Takai, J.O. Johnsen, P.W.G.G. Koerkamp, G.H. Uenk, R. Scholtens, J.H.M. Metz, et C.M. Wathes** (1998) : *The development of robust methods for measuring concentrations and emission rates of gaseous and particulate air pollutants in livestock buildings*, Journal of Agricultural Engineering Research, vol. 70, issue 1, pp. 11-24.
- [90] **J. Giuntoli, W. de Jong, S. Arvelakis, H. Spliethoff, et A.H.M. Verkooijen** (2009) : *Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller's grains with solubles (DDGS) and chicken manure*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 85, issue 1-2, pp. 301-312.
- [91] **K.M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin, et L.E. Amand** (2004) : *Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds*, Combustion and Flame, vol. 137, issue 3, pp. 265-277.
- [92] **Z.D. Zivkovic** (1992) : *The Kinetics and Mechanism of the Thermal-Decomposition of Tetramminecopper(Ii) Sulfate Monohydrate*, Thermochemica Acta, vol. 203, pp. 251-257.
- [93] **S.Mukhtar, A.J.Rose, S.C.Capareda, C.N.Boriack, R.E.Lacey, B.W.Shaw, et C.B.Parnell Jr.** (2003) : *Assessment of Ammonia Adsorption onto Teflon and LDPE Tubing used in Pollutant Stream Conveyance*, Agricultural Engineering International:the CIGR Journal of Scientific Research and Development, vol. V Manuscript BC 03 012.
- [94] **S.B. Shah, G.L. Grabow, et P.W. Westerman** (2006) : *Ammonia adsorption in five types of flexible tubing materials*, Applied Engineering in Agriculture, vol. 22, issue 6, pp. 919-923.
- [95] **Air Liquide** (2011) : *Fiche de données de sécurité Ammoniac ALNAT 8*, Quick FDS.
- [96] **H.M.Paynter** (1961) : *Analysis and Design of Engineering Systems*, The M.I.T.Press, vol. ISBN 0-262-16004-8.
- [97] **W. Borutzky** (2009) : *Bond graph modelling and simulation of multidisciplinary systems - An introduction*, Simulation Modelling Practice and Theory, vol. 17, issue 1, pp. 3-21.
- [98] **The European stainless Steel Development Association** (2012) : *Propriétés de AISI 316L*, <http://www.euro-inox.org/>.
- [99] **X.Y. Chen, W. Li, et J.W. Schwank** (2011) : *Reactivity of NH₃ over (Fe)/H-ZSM-5 zeolite: Studies of temperature-programmed and steady-state reactions*, Catalysis Today, vol. 175, issue 1, pp. 2-11.

- [100] **G. Mauviot, F. Le Berr, S. Raux, F. Perretti, L.M. Malbec, et C.N. Millet** (2009) : *0D Modelling: a Promising Means for After-treatment Issues in Modern Automotive Applications*, Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, vol. 64, issue 3, pp. 285-307.
- [101] **H. Sjoevall, R.J. Blint, et L. Ollsson** (2009) : *Detailed Kinetic Modeling of NH₃ and H₂O Adsorption, and NH₃ Oxidation over Cu-ZSM-5*, Journal of Physical Chemistry C, vol. 113, issue 4, pp. 1393-1405.
- [102] **R.J. Lin, F.Y. Li, et H.L. Chen** (2011) : *Computational Investigation on Adsorption and Dissociation of the NH₃ Molecule on the Fe(111) Surface*, Journal of Physical Chemistry C, vol. 115, issue 2, pp. 521-528.
- [103] **S. Satoh, H. Fujimoto, et H. Kobayashi** (2006) : *Theoretical study of NH₃ adsorption on Fe(110) and Fe(111) surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, issue 10, pp. 4846-4852.
- [104] **I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, et P. Forzatti** (2000) : *Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia-tungsta commercial catalyst*, Catalysis Today, vol. 60, issue 1-2, pp. 73-82.
- [105] **K. Hirota, T. Hakoda, M. Taguchi, M. Takigami, H. Kim, et T. Kojima** (2003) : *Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators*, Environmental Science & Technology, vol. 37, issue 14, pp. 3164-3170.

ANNEXE 1

Le fait d'allonger la partie prélèvement, avec des préfiltres ou d'autre canne chauffée, allonge le temps de réponse de l'appareil. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude IFP Énergies Nouvelles SCR pour VP. Au cours des essais au banc moteur, des essais supplémentaires avec du gaz étalon ammoniac (concentration 98 ppm) ont été effectués. La ligne de prélèvement constitué par (cf. *Figure 154*):

- Filtre (au niveau de l'échappement)
- 1^{ère} canne chauffée de prélèvement
- pompe
- 2^{ème} canne chauffée de prélèvement (vers l'analyseur)

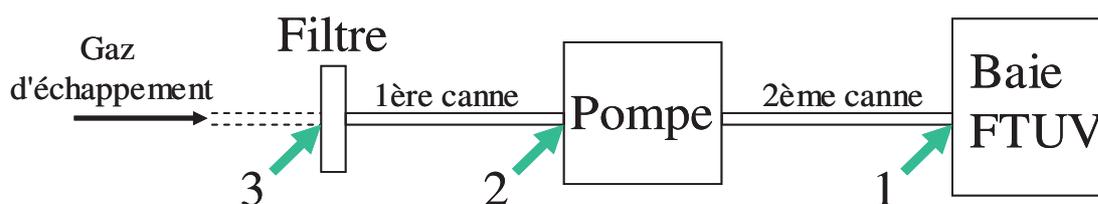


Figure 154 Configuration de la ligne de prélèvement des essais SCR pour VP, avec les points d'injection d'ammoniac étalon: 1 en entrée de l'analyseur, 2 en entrée de la pompe, 3 en entrée du filtre.

Le gaz étalon est injecté en différents endroits de la ligne :

1. en entrée de l'analyseur
2. en entrée de la pompe
3. en entrée du filtre

Les résultats sont analysés par une baie FTUV (Téthys Instruments) et sont présentés dans le tableau suivant:

	Injection en 1	Injection en 2	Injection en 3
Temps de réponse	98 ppm en 3 s	98 ppm en 45 s	84 ppm en 2 min 45 s; 90 ppm en 4 min

Tableau 31 Résultats obtenus lors de l'étude SCR-VP : Temps de réponse de l'analyseur FTUV (Téthys) à NH₃ injecté en différents points

De plus des essais avec un filtre encrassé puis nettoyé ont permis d'obtenir les résultats suivants:

	Injection en 3
Test avec filtre encrassé	74 ppm en 3 min; 84 ppm en 5 min
Test après nettoyage du filtre	74 ppm en 1 min 45s; 84 ppm en 2 min 45 s; 90 ppm en 4 min

Tableau 32 Résultats obtenus lors de l'étude SCR-VP : Temps de réponse de l'analyseur FTUV (Téthys) à la concentration mesurée de NH₃ pour différents tests avec filtre encrassé et propre

On observe que la propreté du filtre a bien un impact sur le temps de réponse en entrée du filtre. En effet, pour obtenir la même concentration d'ammoniac, il faut quasiment doubler le temps de réponse pour le test avec le filtre encrassé. De plus, pour le test avec le filtre encrassé, la valeur de la concentration maximale obtenue est de 84 ppm obtenu au bout de 5 min, alors que pour le test avec filtre propre, la valeur maximale obtenue est de 90 ppm, obtenue en 4 min.

Ainsi, on retrouve bien les mêmes conclusions qu'observées lors de nos essais.



**Identification et quantification des composés
nitrés dans les gaz d'échappement des véhicules.
Développement d'outils analytiques performants
et de système de prélèvement adaptés**



Résumé

La SCR (Selective Catalytic Reduction) permet de réduire les oxydes d'azote (NOx) à l'intérieur d'une ligne d'échappement d'un véhicule Diesel à l'aide d'une solution réductrice à base d'urée injectée en amont d'un catalyseur. L'urée est convertie en NH₃ par pyrolyse et hydrolyse, et NH₃ réduit les NOx en N₂ sur le catalyseur. Cependant, comme cette technique met en jeu un ensemble de réactions très complexes, beaucoup de réactions parasites peuvent entraîner la formation de produits secondaires contenant de l'azote et perturber le bon déroulement du procédé. Par conséquent, l'élaboration d'une étude sur la mesure de ces produits secondaires et de leurs conditions de formation est donc essentielle pour la bonne calibration de la SCR. Si pour certains composés, les techniques de mesures sont encore à développer, dans tous les cas, on se trouve confronté à des problèmes liés au prélèvement des espèces. L'objectif de la thèse est d'identifier, de comprendre et de quantifier les phénomènes qui entrent en jeu et qui perturbent l'analyse des composés azotés dans la ligne d'échappement et dans la ligne de prélèvement. Le travail a été mené selon différents axes de recherche: la comparaison des méthodes de mesure de composés azotés en situation réelles dans les gaz d'échappement d'un moteur Diesel muni d'un catalyseur SCR, l'étude du prélèvement des composés azotés et notamment NH₃ dans une ligne de prélèvement standard et la modélisation des pertes dans une ligne de prélèvement. A la fin de ce travail, nous avons évalué l'impact des conditions de prélèvements: température des gaz, composition et/ou longueur des lignes de prélèvement, sur les résultats de la mesure. Ce travail nous permet d'apporter des suggestions pour améliorer le prélèvement et les mesures des composés azotés présents à l'échappement d'un véhicule Diesel équipé d'une SCR.

mots-clés: SCR, catalyse, oxydes d'azote, NOx, échappement, Diesel, ammoniac, prélèvement, analyse, mesure

Summary

SCR (Selective Catalytic Reduction) reduces nitrous oxides (NOx) in the exhaust line of a Diesel vehicle using a reducing solution containing urea injected upstream of a catalyst. Urea is converted by pyrolysis and hydrolysis in NH₃, NH₃ reduces NOx in N₂ on the catalyst. However, as this technique involves a very complex set of reactions, many side reactions can lead to the formation of secondary products containing nitrogen and disturb the process. Therefore, the study of the measurement of these secondary products and the conditions of their formation is essential for the proper calibration of the SCR technology. If for some compounds, the measurement techniques are already on the market, for other devices they are still developing, but in all cases, we are faced with problems related to the collection of species that disturb measurement. The objective of this thesis is to identify, understand and quantify the phenomena that disturb the analysis of nitrogen compounds in the exhaust and the sampling line. The work was carried out in different areas of research: comparison of methods for measuring nitrogen compounds in real situations in the exhaust gas of a Diesel engine equipped with an SCR catalyst, study of the sampling of nitrogen compounds and particularly NH₃ in a standard sampling line and modelling of losses in the sampling line. At the end of this work, we evaluated the impact of sampling conditions: temperature, gas composition and / or length of the sample lines on the measurement results. This work allows us to make suggestions to improve the sampling and the measurement of nitrogen compounds present in the exhaust of a Diesel vehicle equipped with an SCR.

keywords: SCR, catalysis, nitrous oxides, NOx, exhaust, Diesel, ammonia, sampling, analysis, measurement