

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGENIEUR

Spécialité : Mécanique et Ingénierie

**ENCRASSEMENT DE LA BOUCLE DE RECIRCULATION  
DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT (DITE BOUCLE EGR)**

Étude de la cinétique de formation et de destruction des dépôts  
dans le but de dégager les leviers fonctionnels et organiques  
assurant une conception fiable à coût objectif en clientèle

**Cécile GABORIEAU**

Soutenue le 24/04/2012 devant le jury d'examen composé de :

Rapporteurs	P. SCHMITZ	INSA, Toulouse
	J.F. THOVERT	CNRS, Poitiers
Examineurs	A. SOUM	IPB, Bordeaux
	J.L. BATTAGLIA	Université de Bordeaux 1, Bordeaux
	Y. ANGUY	CNRS, Bordeaux
	B. GOBIN	PSA Peugeot Citroën, La Garenne-Colombes
	G. CREPEAU	PSA Peugeot Citroën, La Garenne-Colombes
Membres invités	J. TOUTAIN	IPB, Bordeaux
	A. SOMMIER	CNRS, Bordeaux



# Encrassement de la boucle de recirculation des gaz d'échappement, dite EGR

Les normes européennes EURO 5 / EURO 6 de réduction des émissions polluantes des véhicules automobile sont de plus en plus sévères. La boucle de recirculation des gaz d'échappement, dite boucle EGR (Exhaust Gas Recirculation), est une solution de dépollution à la source car elle réduit les quantités émises d'oxydes d'azote et de particules de suie. Ce contexte entraîne une utilisation plus intensive de la boucle EGR, d'où une augmentation de son encrassement. Assurer la fiabilité de cette boucle est un enjeu important pour les constructeurs automobiles. Un montage expérimental dont on contrôle les conditions opératoires a été conçu pour recréer les dépôts observés dans l'échangeur EGR d'un moteur Diesel. Il permet de déterminer les paramètres pilotant la formation et l'évolution du dépôt d'encrassement, via une mesure de sa masse, une analyse de sa composition chimique et un suivi des transferts thermiques (thermocouples, caméra infra rouge) dans l'échangeur au cours du temps.

*Mots-clés : Moteur Diesel, encrassement, boucle EGR, échangeur, thermographie IR*



# Fouling of the Exhaust Gas Recirculation (EGR) System

The EURO 5 and EURO 6 European norms on the vehicle pollutant emission reduction are stricter than the previous. The Exhaust Gas Recirculation system, also called as EGR system, is a solution for the remediation at source, because it reduces the quantity of emitted nitrogen oxides and soot particles. The resulting intensive use of the EGR system increases the fouling in the involved heat exchanger. Ensuring the reliability of the EGR system is an important challenge for car manufacturers. An experimental set-up, with controlled operating conditions, has been built to recreate the deposit observed in the EGR heat-exchanger of Diesel engines. It enables to determine the parameters driving the fouling deposit formation and evolution, via a weight measurement, a chemical composition analysis and a follow-up of the thermal transfer (thermocouples, IR camera) in the heat-exchanger over the time.

*Keywords : Diesel engine, fouling, EGR system, heat-exchanger, IR thermography*



# Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une convention CIFRE entre le groupe PSA Peugeot-Citroën et le département TREFLE de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M).

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Eric Arquis, directeur du laboratoire TREFLE puis de l'I2M, et Mr Jean-Christophe Batsale, directeur du département TREFLE, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir fait confiance sur plusieurs projets bien avant le début de ma thèse.

Je souhaite remercier mes « co-directeurs » de thèse, Yannick Anguy et Jean Toutain , qui ont tout de suite pensé à moi lorsqu'ils se sont engagés dans cette thèse avec PSA Peugeot-Citroën. Vous m'avez fait confiance tout au long de cette thèse. J'ai travaillé au mieux au cours de ces trois années pour honorer cette confiance. J'espère ne pas vous avoir déçu. Je vous remercie ainsi qu'Alain Sommier, troisième du trio, pour votre disponibilité, votre simplicité et votre engagement dans la réussite de ce projet. Merci Alain pour le temps passé à mettre en place et améliorer le dispositif expérimental, ainsi que pour les nombreuses discussions autour de la manip. J'adresse aussi ma gratitude à Jean-Luc Battaglia pour avoir accepté de devenir mon directeur de thèse au cours de ces derniers mois de travail, et m'avoir ainsi permis de soutenir dans les temps.

J'adresse aussi mes remerciements à mes deux tuteurs industriels, Mr Benoît Gobin et Mr Gérard Crépeau, pour ces trois années riches d'enseignements. La motorisation Diesel était une inconnue pour moi. Vous avez su m'aider et m'aiguiller pour mieux comprendre ce vaste sujet. Je les remercie également pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition et qui ont permis la conception d'un montage expérimental original.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Alain SOUM, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi qu'à Mr Jean-François Thovert et Mr Philippe Schmitz pour avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs et pour la pertinence de leur remarques.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Frédéric Noël et Alain Oschenhofer qui m'ont aidé dans la conception de mon montage expérimental. Sans vous, cela n'aurait pas été réalisable. Merci à David Mourand et à Richard Huillery, qui m'ont aidé pour la partie « caméra IR » et qui ont su se

---

rendre disponible malgré leur charge de travail.

Je souhaite remercier Samia Benchabane et Charles Dheilly qui m'ont accueilli lors de mes passages au laboratoire d'analyses de PSA Peugeot Citroën et sans qui je n'aurais pas eu les résultats concernant la chimie de mes dépôts.

MERCI à toutes les personnes du TREFLE qui ont fait que ces trois années se sont déroulées dans la bonne humeur et avec qui j'ai pu avoir diverses discussions. Tout d'abord, merci à Muriel, Sylviane, Valérie, Audrey, Fred et Marian et tous ceux qui m'ont aidé d'un point de vue administratif et technique sur le site de l'ENSAM et de l'ENSCP. Mention spéciale à Audrey, pour ton soutien et ton amitié au cours de ces années. J'espère que cela continuera encore longtemps. Je remercie mes voisins de bureau successifs. Tout d'abord Elvire avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments et qui m'a soutenu dans les moments difficiles, ainsi que Vaness' et Arnaud, avec qui il était impossible de s'ennuyer avec leurs interminables « discussions ». Merci à Christophe. Ton sérieux lors de la rédaction m'a permis de bien avancer dans la rédaction de mon manuscrit. Sans oublier les discussions partagées avec Manik lors des pauses café à l'étage et où en allant manger. Merci beaucoup à Manik et Louiza qui ont été présents lors de mon année à CPB, sans oublier Jérémy, Ludo, Alex et tous les autres... Je garderai aussi beaucoup de souvenirs des gens du TREFLE, site ENSAM, permanents, doctorants, post-docs ou stagiaires de passage au laboratoires : Carolina (copine du flamenco), Mario (mon « meilleur ami »), Malick, Marie (avec toujours des mots gentils pour me remonter le moral), Nisrine (merci beaucoup pour ton aide lors des derniers jours de rédaction), Sandra, Vincent, Alex, Clément, Manu, Andrea, Vigen, Vladimir, Olfa, Wafa, Rania, Franck, Jean-Luc, Xabi, Stéphanie, Fouzia, Thomas, Julien, Claudia, Antonio, Abdelhak, Essam, Lilian et tous les autres...

Je remercie tous mes amis qui m'ont soutenu chacun à leur façon pendant ces trois années, et plus particulièrement Aurélie, Chrystelle et Anne-Claire (présentes malgré la distance), Camille (devenue une nouvelle amie au cours de cette thèse), Céline, Lauriane et Yannick.

Enfin merci à toute ma famille et plus particulièrement mes parents et mon frère qui m'ont soutenu au cours de mes études, bien qu'ils ne comprenaient pas toujours tout. Merci de tout coeur.

# Abréviations

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CO	Monoxyde de carbone
$CO_2$	Dioxyde de carbone
CSTP	Conditions Standards de Température et de Pression
EGR	Exhaust Gas Recirculation = recirculation des gaz d'échappement
EM	Ester Méthylique
EMAG	Ester Méthylique d'Acide Gras
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
EOBD	European On Board Diagnostics
GPC	Gel Permeation Chromatography = chromatographie à perméation de gel
GC	Gas Chromatography = Chromatographie Gazeuse
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HC	HydroCarbures
ICP	Inductively Coupled Plasma = torche à plasma
IFP	Institut Français du Pétrole
IHM	Interface Hommes Machine
IOF	Insoluble Organic Fraction = fraction organique insoluble
IR	Infra-Rouge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MS	Mass Spectroscopy = Spectroscopie de Masse
MO	Matière Organique
$N_2$	Azote
NC	Noir de Carbone
NO	Monoxyde d'azote
$NO_2$	Dioxyde d'azote
NOx	Oxydes d'azote = NO et $NO_2$
$O_2$	Oxygène

---

PID	Proportionnel Intégral Dérivé pour un régulateur
PY	PYrolyse
SOF	Soluble Organic Fraction = fraction organique soluble
$SO_2$	Dioxyde de soufre
$SO_3$	Trioxyle de soufre
THC	Total des hydrocarbures
UE	Union européenne



---

# Nomenclature

## Lettres latines

a	aire interfaciale ( $m^2$ )
A	dimension caractéristique d'une zone d'échange (m)
C	concentration des particules ( $m^{-3}$ ) ou couple moteur (N.m)
$C_i$	coefficient de la loi sur le facteur thermique d'échange (i=1 à 5)
$C_p$	capacité calorifique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ );
d	dimension caractéristique (m)
$D_b$	coefficient de diffusion brownienne des particules ( $m^2.s^{-1}$ )
$d_h$	diamètre hydraulique (m)
e	épaisseur (m)
effth	efficacité thermique
ff	facteur d'échange thermique
g	gravité ( $m.s^{-2}$ )
h	coefficient de transfert thermique ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
H	enthalpie massique de l'eau ( $J.kg^{-1}$ )
J	flux de particules ( $m^{-2}.s^{-1}$ )
$k_b$	constante de Boltzmann ( $=1,38.10^{-23}$ J/K)
m	masse (g)
P	pression (Pa)
Q	débit massique ( $kg.s^{-1}$ )
r	rayon (m)
R	résistance au transfert ( $W^{-1}.m^2.K$ )
T	température (K)
U	coefficient de transfert thermique ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ )
V	vitesse (m/s)

## Lettres grecques

$\alpha$	diffusivité thermique ( $m^2.s^{-1}$ ) ou coefficient de lois (-)
$\beta$	coefficient de lois (-)
$\gamma$	coefficient de lois (-)

---

$\delta$	coefficient de lois (-)
$\varepsilon$	coefficient de lois (-)
$\eta$	efficacité de collecte (-) ou viscosité dynamique ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ )
$\lambda$	conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$\mu$	viscosité dynamique ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ )
$\nu$	viscosité cinématique ( $m^2.s^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )

## Indices

A	côté air
d	dépôt
e	eau
E	côté eau
f	fluide
g	gaz
in	à l'entrée de (l'échangeur par exemple)
out	à la sortie de (l'échangeur par exemple)
p	paroi
PM	particule

## Symboles

C	carbone
H	hydrogène
M	molécule chimique
-	valeur normalisée
$\vec{\phantom{a}}$	vecteur
$\Delta$	différence
$\vec{\nabla}$	gradient
•	radical

## Nombres adimensionnels

Kn	nombre de Knudsen
Nu	nombre de Nusselt
Pr	nombre de Prandtl
Re	nombre de Reynolds



# Table des matières

<b>Résumé</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Abréviations</b>	<b>7</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>10</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>17</b>
<b>2 Encrassement de la boucle EGR : Synthèse bibliographique</b>	<b>19</b>
2.1 La boucle de recirculation des gaz d'échappement . . . . .	19
2.1.1 Le moteur Diesel . . . . .	19
2.1.2 Gaz d'échappements des moteur Diesel et normes Européenne d'émission de polluants . . . . .	20
2.1.3 La boucle EGR . . . . .	22
2.1.4 Défaillance de la boucle EGR due à son encrassement . . . . .	25
2.1.5 Facteurs pouvant avoir un impact sur la formation du dépôt d'encrassement . . . . .	26
2.2 État de l'art sur la formation du dépôt . . . . .	28
2.2.1 Les mécanismes d'encrassement et leur impact en fonction des cycles mécaniques et thermiques . . . . .	28
2.2.2 Formation et évolution du dépôt . . . . .	34
2.3 Lois utilisées actuellement à PSA Peugeot Citroën . . . . .	37
2.3.1 Loi de captation . . . . .	37
2.3.2 Facteur thermique d'échange et efficacité thermique . . . . .	38

<b>3</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>43</b>
3.1	Introduction . . . . .	43
3.2	Cahier des charges . . . . .	45
3.3	Mise aux normes de sécurité de la salle d'expérimentation . . . . .	46
3.4	Alimentation du banc . . . . .	48
3.4.1	Les gaz . . . . .	48
3.4.2	Les liquides . . . . .	49
3.5	Le chauffage . . . . .	50
3.5.1	Le réchauffeur . . . . .	50
3.5.2	Le système de vaporisation . . . . .	52
3.5.3	Dispositif de compensation des pertes thermiques . . . . .	53
3.6	L'échangeur . . . . .	54
3.6.1	Circuit de refroidissement . . . . .	56
3.7	Éléments complémentaires . . . . .	57
3.7.1	Le « by-pass » . . . . .	57
3.7.2	Le condenseur . . . . .	58
3.8	Système de contrôle commande . . . . .	58
3.8.1	Instrumentation du montage expérimental . . . . .	58
3.8.2	Supervision . . . . .	59
3.9	Le protocole expérimental . . . . .	62
3.10	Observation des champs de température en caméra Infra-Rouge (IR) . . . . .	63
3.10.1	La caméra . . . . .	63
3.10.2	Les logiciels . . . . .	63
3.10.3	Observation des champs de température en surface de l'échangeur . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>65</b>
4.1	Le dépôt et sa caractérisation . . . . .	66
4.1.1	Les dépôts formés dans les boucles EGR . . . . .	66
4.1.2	Prélèvement et conditionnement des dépôts . . . . .	68
4.1.3	Caractérisation des dépôts . . . . .	68
4.2	Validation du montage expérimental . . . . .	70
4.2.1	Définition des conditions opératoires : expériences avec et sans CO <sub>2</sub> /CO . . . . .	70
4.2.2	« Réalisme » des premiers dépôts formés (similarité avec des dépôts obtenus en conditions moteur) . . . . .	74

4.2.3	Répétabilité . . . . .	79
4.3	Influence des conditions opératoires . . . . .	81
4.3.1	Influence de la fréquence des cycles « fonctionnement / arrêt » . . . . .	81
4.3.2	Impact des conditions opératoires (températures et débits) . . . . .	82
4.4	Influence de la chimie du mélange gazeux injecté . . . . .	89
4.4.1	Impact de la composition chimique du gaz . . . . .	89
4.4.2	Impact du changement d'ester méthylique . . . . .	94
4.4.3	Plan d'expérience sur les liquides . . . . .	95
4.5	Synthèse . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Modélisation</b> . . . . .	<b>99</b>
5.1	Problème étudié et nombres adimensionnels . . . . .	99
5.1.1	Système étudié . . . . .	99
5.1.2	Traduction en équations . . . . .	101
5.1.3	Étude de quelques grandeurs caractéristiques . . . . .	101
5.2	Modèle 1D . . . . .	103
5.2.1	Présentation du modèle 1D . . . . .	103
5.2.2	Dimensionnement de l'échangeur . . . . .	104
5.3	Modèle 3D . . . . .	106
5.3.1	Conditions de calcul . . . . .	106
5.3.2	Calculs des nombres de Nusselt . . . . .	108
5.3.3	Interprétation des simulations . . . . .	111
5.4	Coefficient de transfert thermique : lien avec l'expérimentation . . . . .	112
5.4.1	Exploitation des mesures issues des températures de thermocouples . . . . .	113
5.4.2	Exploitation des champs de température IR . . . . .	117
5.5	Conclusion . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>121</b>
 <b>Annexes</b>		<b>i</b>
<b>A</b>	<b>Les particules de suie</b> . . . . .	<b>iii</b>
A.1	Description d'une particule de suie . . . . .	iii
A.2	Processus de formation des suies . . . . .	v
A.2.1	Formation du premier noyau benzénique . . . . .	vi
A.2.2	Formation des précurseurs de suie . . . . .	vi
A.2.3	Croissance des molécules . . . . .	vi

<b>B Procédures d'essai réglementaire</b>	<b>ix</b>
B.1 Nouveaux cycles de conduite européens (NEDC)	ix
B.2 Système de prélèvement réglementé	x
B.3 Analyse réglementée des polluants	xi
B.3.1 Mesure de CO et $CO_2$	xii
B.3.2 Mesure des NOx	xii
B.3.3 Mesure des HC	xii
B.3.4 Mesure de la masse des particules	xii
<b>C Plan du montage expérimental</b>	<b>xiii</b>
<b>D Consignes imposées au système</b>	<b>xvii</b>
D.1 Températures au niveau du réchauffeur	xvii
D.2 Débits	xvii
D.2.1 Plan d'expérience sur les conditions opératoires	xvii
D.2.2 Plan d'expérience chimique	xviii
<b>E Étude du vaporisateur</b>	<b>xix</b>
<b>F Détermination de la résistance thermique d'un dépôt avec une caméra Infra-Rouge sur un tube encrassé</b>	<b>xxv</b>
F.1 Première phase : Montée en température	xxv
F.2 Deuxième phase : Descente en température	xxviii
F.3 Conclusion	xxx
<b>G Conception de l'échangeur</b>	<b>xxxix</b>
G.1 Premier prototype	xxxix
G.2 Deuxième prototype	xxxix
G.3 Troisième prototype	xxxix
<b>H Thermogrammes</b>	<b>xxxv</b>
H.1 Hydrocarbures lourds injectés	xxxv

# Introduction

Au niveau européen, les normes EURO 5 et EURO 6 de réduction des émissions polluantes des véhicules automobiles sont de plus en plus sévères. La boucle de recirculation des gaz d'échappement, dite boucle EGR (Exhaust Gas Recirculation), reste une solution partielle (mais indispensable) à la problématique de dépollution à la source. Cette boucle, composée généralement d'une vanne et d'un échangeur, améliore en effet le compromis oxydes d'azote (NOx) / particules (suies) à la source grâce à l'injection d'une partie des gaz d'échappement au niveau des gaz d'admission du moteur, afin de mélanger ces gaz à l'air fournis aux cylindres. Cela permet de ralentir la vitesse de combustion et de réduire la température de combustion en absorbant les calories. Cette stratégie de dépollution à la source est complétée en aval par un filtre à particule éliminant les suies résiduelles, un système de réduction sélective catalytique des NOx et/ou un piège à NOx.

Le respect de ces nouvelles normes de réduction d'émission implique toutefois une utilisation différente de la boucle EGR que par le passé (e.g., augmentation du taux d'EGR). Cette utilisation plus systématique augmente le risque d'encrassement de la boucle. Des facteurs nouveaux vont aussi avoir un impact sur l'encrassement. Citons l'introduction dans les carburants d'une fraction de biocarburants (biodiesel) plus importante qu'auparavant. Citons également la technologie des moteurs qui évolue pour abaisser la consommation globale (moteurs hybrides ou système « Stop and Start »). Plusieurs types de défaillances peuvent survenir en cas d'encrassement du système EGR : blocage de certains composants (vanne, by-pass), réduction de l'efficacité de l'échangeur, etc. Cela peut aller jusqu'à rendre impossible le démarrage du moteur.

Assurer la fiabilité de la boucle EGR devient donc un enjeu capital pour les constructeurs automobiles. La compréhension et la maîtrise du phénomène d'encrassement exigent de bien connaître les mécanismes physiques et chimiques impliqués. Des analyses bibliographiques ont été faites notamment par l'IFP et PSA Peugeot Citroën [1][2][3][4][5]. On sait que l'encrassement est piloté par les transferts couplés de masse et de chaleur mis en jeu et aussi par différents phénomènes physico-chimiques. De nombreuses variables sont en outre impliquées dans la formation et la transformation du dépôt d'encrassement. On citera ici le ratio matière organique / particules dans les gaz d'échappement, la plage de fonctionnement moteur qui détermine en partie les gradients de température mis en jeu dans la boucle EGR et enfin le taux d'EGR (% de gaz d'échappement réinjectés au niveau de l'admission moteur).

L'objectif de cette thèse est de développer les connaissances scientifiques sur la formation et l'évolution des dépôts dans la boucle EGR. Il a été décidé de s'intéresser dans un premier temps à l'échangeur EGR.

Un montage expérimental académique, représentatif de ce système, est conçu dans ce but. Grâce à ce montage expérimental original, nous contrôlons et pouvons faire varier les conditions opératoires et la composition chimique du mélange de gaz en vue de déterminer les facteurs principalement responsables d'un fort encrassement. En outre, les champs de température à la surface de l'échangeur sont observés par caméra Infra Rouge (IR). Nous cherchons ainsi à suivre par des méthodes thermiques l'apparition et l'évolution du dépôt au cours du temps, et dans l'espace, de manière non intrusive.

Le premier chapitre bibliographique développe largement la problématique de l'encrassement de la boucle EGR. Nous « allons » du moteur Diesel, à l'encrassement de la boucle EGR. Nous détaillons les problématiques de dépollution puis les modifications au niveau moteur et carburant qui peuvent influencer la formation du dépôt. Ensuite nous présentons un état de l'art sur la connaissance des mécanismes physiques et chimiques responsables de l'encrassement. Nous terminons par une synthèse sur la formation et l'évolution du dépôt au cours du temps.

Dans le second chapitre, nous commençons par présenter le cahier des charges du montage expérimental. Nous souhaitons être au plus près des conditions de fonctionnement des moteurs de PSA Peugeot Citroën. Ensuite, les différents éléments du dispositif expérimental sont détaillés : alimentation, chauffage, échangeur... Le contrôle et le suivi des données expérimentales se fait par une instrumentation originale permettant le pilotage des débits et températures d'un gaz vecteur. Cela permet un parfait contrôle des conditions opératoires. A cela nous ajoutons une méthode de suivi dynamique plus originale au niveau de l'échangeur : les champs de température à sa surface sont filmés par caméra IR. Ces données seront exploitées dans le chapitre 4 dans le but d'identifier l'évolution spatio-temporelle du dépôt au cours du temps. Pour finir, nous exposons le protocole expérimental des essais d'encrassement.

Le chapitre 3 débute par la présentation des dépôts trouvés habituellement dans les boucles EGR des moteurs Diesel de PSA Peugeot Citroën et par les méthodes de caractérisation chimique. Dans un second temps, nous validons le montage expérimental (réalisme des dépôts formés, répétabilité). Les dépôts issus des premiers essais expérimentaux sont ainsi comparés à ceux de PSA Peugeot Citroën. S'en suit la présentation des plans d'expériences sur les conditions opératoires et sur la composition chimique du mélange de gaz ainsi que les résultats obtenus. Pour chaque plan d'expérience, les dépôts formés sont analysés et comparés. Certains dépôts sont notamment caractérisés chimiquement par analyse thermogravimétrique (ATG) et par pyrolyse associée à de la chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (PY/GC/MS).

Dans le chapitre 4, les aspects « modélisation » de la thèse sont exposés. Cette partie « modèle » est fortement liée au montage expérimental. Un modèle 1D est tout d'abord écrit pour permettre le dimensionnement de l'échangeur. Nous souhaitons aussi l'utiliser pour déterminer l'évolution du dépôt au cours du temps à partir des champs de température mesurés en surface de l'échangeur. Cependant, les coefficients de transfert thermique doivent être précisés, ce qui nécessite l'utilisation d'un modèle 3D pour les identifier. Ce travail permet la simplification du modèle, mais des informations sont toujours manquantes. Nous cherchons donc à identifier ces coefficients de transfert thermique à partir des données expérimentales. Deux méthodes sont proposées. La première utilise les mesures issus des thermocouples et la deuxième les champs de température IR.

Enfin nous terminons par les conclusions générales et les perspectives de cette thèse.

# Encrassement de la boucle EGR : Synthèse bibliographique

## 2.1 La boucle de recirculation des gaz d'échappement

### 2.1.1 Le moteur Diesel

Conçu il y a plus de 100 ans par l'inventeur Rudolph Diesel, le moteur Diesel fonctionnait à l'origine à partir de carburant pétrole ou encore de carburant issu d'huiles végétales. A titre d'exemple, c'est de l'huile de cacahuète qui fut utilisée pour alimenter l'un de ses moteurs à l'exposition universelle de Paris en 1900 [6].

Le moteur Diesel actuel est constitué de pistons couissant dans des cylindres, fermés par une culasse reliant les cylindres aux collecteurs d'admission (A) et d'échappement (E) et munie de soupapes commandées par un arbre à cames (cf. figure 2.1.1).

Son fonctionnement repose sur l'auto-inflammation de gazole, de fioul lourd ou encore d'huile végétale brute dans de l'air comprimé à 1/20 du volume du cylindre (environ 35 bar), et dont la température est portée de 350 à 2500 K (cas du Diesel). Sitôt le carburant injecté (pulvérisé), celui-ci s'enflamme presque instantanément, sans qu'il soit nécessaire de recourir à un allumage commandé par bougie (cas du moteur essence). En brûlant, le mélange augmente fortement la température et la pression dans le cylindre (60 à 190 bar), repoussant le piston qui fournit une force de travail sur une bielle, laquelle entraîne la rotation du vilebrequin (cf. figure 2.1.1).

Le cycle moteur se déroule en quatre temps (cf. figure 2.1.2) :

1. Admission : Le piston descend en provoquant l'aspiration du mélange air/gazole par la soupape d'admission ouverte.
2. Compression : Le piston remonte en comprimant le mélange d'air et de carburant. Les deux soupapes sont fermées.
3. Explosion : Le mélange air/carburant s'enflamme. Une combustion se produit. Les gaz chauds repoussent le piston.
4. Echappement : Le piston refoule les gaz brûlés par l'ouverture de la soupape d'échappement.

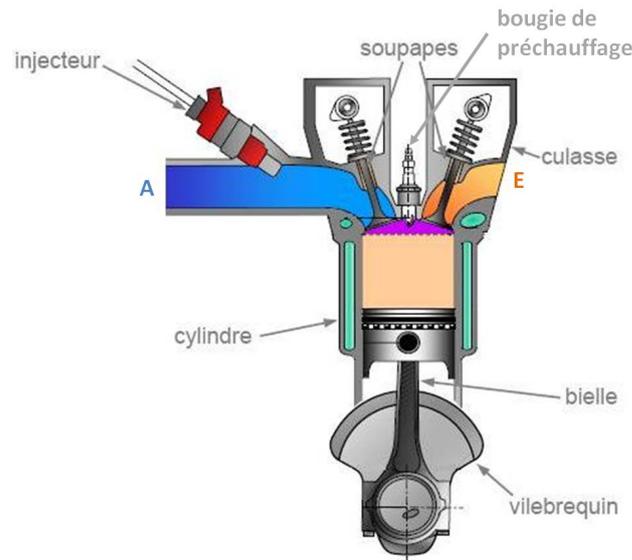


FIGURE 2.1.1 – Schéma d'un moteur Diesel [7]

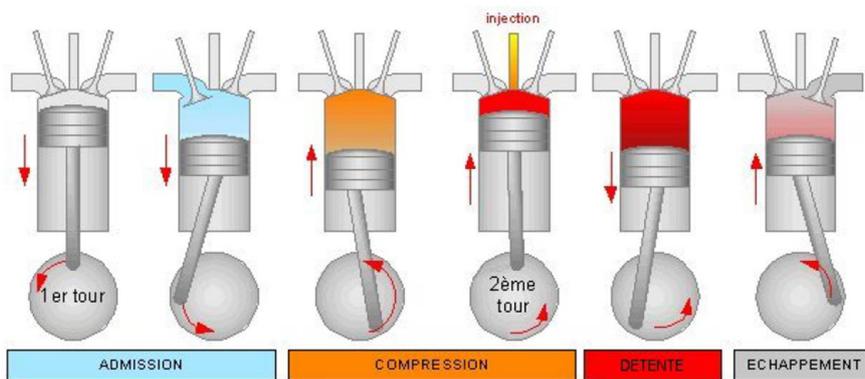


FIGURE 2.1.2 – Cycle moteur à 4 temps [7]

### 2.1.2 Gaz d'échappements des moteur Diesel et normes Européenne d'émission de polluants

Les gaz d'échappement du moteur Diesel sont composés de différentes espèces :

- $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $SO_2/SO_3$ ,  $NO_x$  ( $NO$  et  $NO_2$ ) (cf. figure 2.1.3)
- différents types d'hydrocarbures (Total des hydrocarbures = THC) : HC des gaz d'échappement imbrûlés ou partiellement oxydés. Il y a une part de plus en plus importante d'hydrocarbures issus des esters méthyliques produits à partir d'huile végétale. Cela est dû à l'augmentation de la quantité de biocarburants dans les carburants vendus.
- de la vapeur d'eau
- des particules de suie, agglomération de particules carbonées formées lors des combustions d'hydrocarbures à des températures supérieures à  $1023^\circ C$  [3]. Elles sont composées de deux parties : une fraction insoluble composée d'agrégats de particules carbonées (formées à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques qui nucléent et coagulent) sur laquelle est adsorbée la fraction soluble constituée de molé-

cules organiques très variées (hydrocarbures imbrulés (HC) : hydrocarbures aliphatiques, aromatiques mono- et polycycliques, acides, aldéhydes...). La fraction soluble organique est appelée parfois SOF (Soluble Organic Fraction). Les particules de suie sont décrites plus précisément en annexe A.

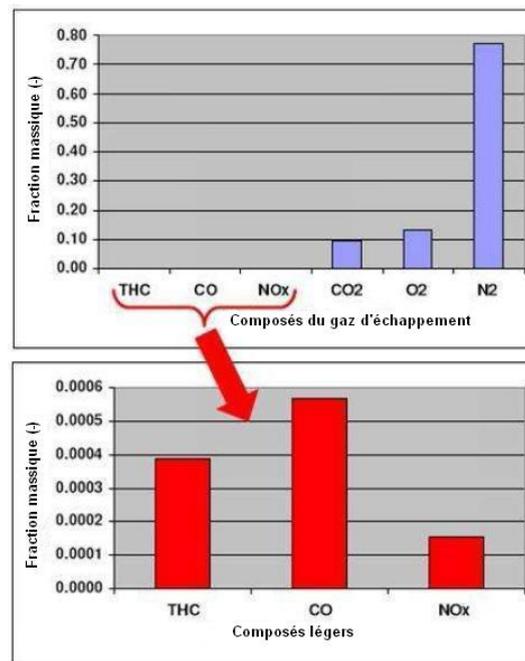


FIGURE 2.1.3 – Exemple de composition des gaz d'échappement

### 2.1.2.1 Normes européennes d'émission de polluants "EURO"

Les oxydes d'azote ( $\text{NOx} = \text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ) et les particules de suie provenant des gaz d'échappement des moteurs Diesel posent des problèmes au niveau de la qualité de l'air. Prenons l'exemple des  $\text{NOx}$ . Les normes Européennes concernant leur émission sont de plus en plus strictes. Par exemple en France la moyenne annuelle à ne pas dépasser pour le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  était de  $48\mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2006 et est de  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2010 [8]. Dans les grandes agglomérations des pays industrialisés, cette pollution est principalement liée à l'augmentation du trafic routier et, bien que les normes d'émissions des véhicules aient considérablement évolué, la pollution par l'oxyde d'azote reste toujours d'actualité. La forte réduction des émissions (liée à des normes en vigueur plus strictes) est ainsi souvent contrebalancée par l'augmentation du trafic. C'est pourquoi l'Europe demande toujours de réduire davantage la quantité d'oxydes d'azote (et aussi des particules de suie rejetées). En Europe, ces émissions sont définies par la directive 70/220/CE, qui fixe la technique de mesure à adopter ainsi que les valeurs limites d'émissions. Ces normes sont appelées "EURO", suivi d'un numéro :

- Euro 1 : véhicules mis en service après 1993
- Euro 2 : véhicules mis en service après 1996
- Euro 3 : véhicules mis en service après 2000
- Euro 4 : véhicules mis en service après 2005
- Euro 5 : après septembre 2009 pour la réception et janvier 2011 pour l'immatriculation et la vente de véhicules neufs ;
- Euro 6 : après septembre 2014 pour la réception et septembre 2015 pour l'immatriculation et la vente de véhicules neufs.

L'état actuel des valeurs limites pour l'Europe est présenté dans le tableau 2.1.1 pour les différents polluants dans le cas des véhicules à moteur Diesel [9].

Norme	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
Oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	-	-	500	250	180	80
Monoxyde de carbone (CO)	2720	1000	640	500	500	500
Hydrocarbures (HC)	-	-	-	-	-	-
HC + NO <sub>x</sub>	970	900	560	300	230	170
Particules	140	100	50	25	5	5

TABLE 2.1.1 – Masse limite tolérée des émissions en mg/km pour les véhicules à moteur Diesel

La procédure réglementaire de mesures des polluants est présentée dans l'annexe B.

### 2.1.3 La boucle EGR

Trois voies différentes sont envisagées pour limiter les émissions de polluants des moteurs Diesel [10]. Les motoristes cherchent à améliorer la combustion avec des systèmes d'injection plus performants (système common-rail qui permet d'avoir une pression identique dans tous les cylindres) et de nouveaux modes de combustion (e.g. HCCI). Ils mènent aussi des études sur la reformulation des carburants afin de rejeter moins d'oxydes d'azote et de particules. Enfin, ils perfectionnent les systèmes de post-traitement des gaz émis à la sortie du moteur. La boucle de recirculation des gaz d'échappement, le filtre à particule et les système de réduction des NO<sub>x</sub> (le système de réduction sélective catalytique des NO<sub>x</sub>, dit SRC, ou le piège à NO<sub>x</sub>) illustrent bien cette troisième voie dans laquelle s'inscrit mon travail. Au fur est à mesure de la sévérisation de la réglementation, la boucle de recirculation des gaz d'échappement, notée ci-après EGR (Exhaust Gaz Recirculation), s'est affirmée être une des voies les plus intéressantes pour que l'automobile passe une après l'autre chaque limite de pollution sans imposer de surcoût pénalisant.

L'EGR est une stratégie aujourd'hui incontournable pour répondre aux normes EURO 4, 5 et 6, de même que celle des USA Tier 2/ Bin 5, avec des résultats étonnants. Les dispositifs les plus évolués sont à ce jour pilotés par l'électronique, munis de refroidisseur de plus en plus conséquents et de volet by-pass. Par ailleurs, des nouveaux développements sont en cours comme, par exemple, la boucle basse pression pour accroître le taux de recyclage.

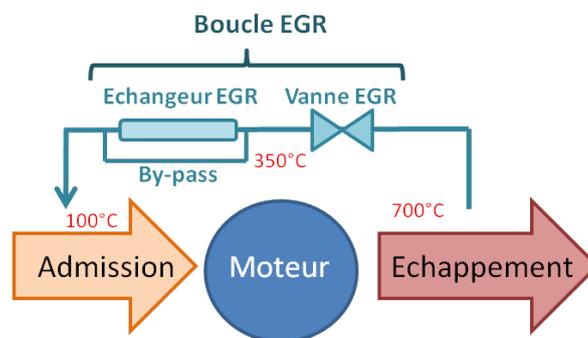


FIGURE 2.1.4 – Schéma de la boucle EGR Haute Pression (HP)

La boucle EGR Haute Pression (HP), très utilisée en Europe, est composée d'une vanne, d'un échangeur et d'un by-pass (cf. figure 2.1.4). Ce système consiste à prélever une partie des gaz d'échappement et à les introduire en amont du plénum d'admission, c'est à dire en entrée de moteur, afin de mélanger ces gaz à l'air fourni aux cylindres. La vanne EGR permet de contrôler et réguler le débit de gaz EGR injectés en entrée moteur. Le taux d'EGR est défini par le rapport suivant :  $\tau_{EGR} = \frac{\text{débit EGR}}{\text{débit EGR} + \text{débit air admission}}$ . Les gaz EGR peuvent être refroidis avec un échangeur thermique [11]. Celui-ci n'est pas indispensable, mais il est souhaitable pour éviter la réduction de la densité des gaz admis, puisque la température des gaz dans le collecteur d'échappement fluctue entre 100 et 700°C. Lorsque la vanne EGR est ouverte la collecteur d'admission contient un mélange d'air frais et de gaz brûlés. La conséquence directe est une réduction du taux d'oxygène des gaz admis dans le cylindre 2.1.5. Le gaz d'échappement est assimilé à un gaz inerte puisqu'il est peu réactif pendant la combustion. La carence en oxygène se traduit par une diminution du taux d'oxydation du combustible, une réduction de la vitesse de combustion et un abaissement de la température de la flamme. De plus, une partie du débit entrant dans le moteur est remplacée par des gaz brûlés. Ces derniers contiennent du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'eau (H<sub>2</sub>O), qui ont des chaleurs spécifiques à haute température beaucoup plus élevées que celles des molécules d'air. Il en résulte une deuxième source d'abaissement du pic de température atteint pendant la combustion [12]. Ces deux effets sont essentiels car la production de NO<sub>x</sub> dépend de la température. Les expériences montrent qu'un abaissement de 50% de NO<sub>x</sub> peut être obtenu à partir d'un taux d'EGR de 20%. De plus, à faible taux, l'EGR améliore sensiblement la consommation spécifique du moteur (en charge partielle uniquement). Les recherches sur banc d'essai moteur ont démontré que l'EGR modifie la physionomie de la combustion (formation du spray, délai d'auto-inflammation, durée de la combustion). L'utilisation de l'EGR n'est pas sans contreparties et peut affecter les performances du moteur.

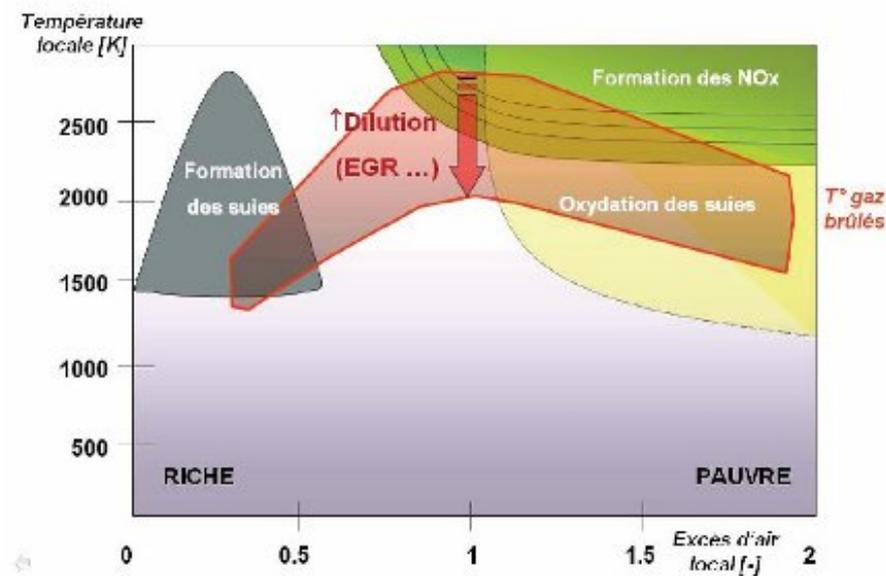


FIGURE 2.1.5 – Diagramme de  $\Phi$ -T de Pischinger [13]

Moteur froid, le by-pass permet, en contournant l'échangeur, de limiter la condensation des suies issues de la combustion, donc les émissions d'hydrocarbures imbrûlés et autorise une montée en température plus rapide du moteur (avec une « rondeur » et des bruits de combustion en nette amélioration). Moteur chaud, le by-pass se ferme et les gaz d'échappement traversent l'échangeur, à puissance augmentée, offrant ainsi un net avantage en termes de réduction de consommation et d'émission d'oxydes d'azote.

La contrepartie de cette réduction des oxydes d'azote est une augmentation de la formation de particules liée à la raréfaction de l'oxygène dans la chambre de combustion, d'où la nécessité d'utiliser un filtre à particules pour ramener les émissions à des niveaux acceptables. C'est pourquoi il est important de trouver le bon compromis entre la quantité d'oxydes d'azote émis par rapport à celle de particules.

Pour un point de fonctionnement régime-charge donné, on peut avoir à choisir différents taux d'EGR. Le régime d'un moteur est sa vitesse de rotation de vilebrequin (cf. 2.1.1), en tours par minute, dans ses conditions normales de fonctionnement. La charge moteur est le rapport du travail fourni par un moteur à un certain régime sur le travail maximal possible à ce régime. Elle est fonction du couple moteur (C, en N.m). Les différentes caractéristiques d'un moteur (températures, débits, taux EGR...) sont généralement données en fonction du régime et du couple sous forme de cartographie. La figure 2.1.6 présente un exemple de cartographie : le taux d'EGR en fonction du couple et du régime d'un moteur.

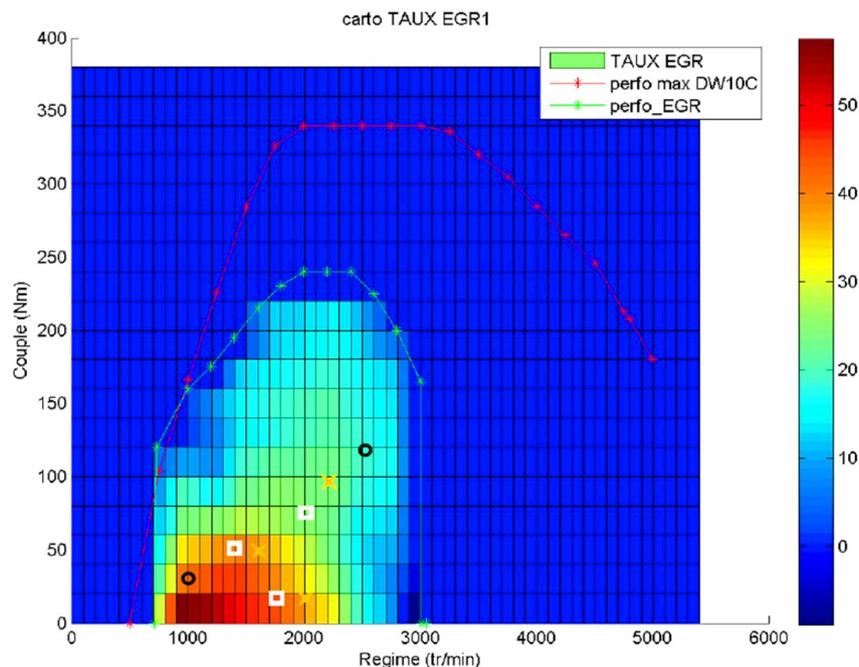


FIGURE 2.1.6 – Cartographie du taux d'EGR en fonction du couple (N.m) et du régime moteur (tr/min) [14]

Selon le point de fonctionnement et le taux d'EGR choisi, les quantités émises de particules et de NOx varient. Pour un point de fonctionnement régime-charge donné, on trace les émissions de suies (en mg/s), appelées aussi fraction des particules insoluble dans un solvant organique (IOF = Insoluble Organic Fraction), en fonction des émissions d'oxydes d'azote (mg/s) [12]. Lors d'un balayage d'EGR (variation du taux d'EGR en %), on obtient ainsi une courbe en forme d'hyperbole (cf. figure 2.1.7) qui permet de visualiser et d'optimiser le compromis entre émissions de NOx et émissions de particules de suies.

Une augmentation de la proportion d'air introduite dans le moteur par rapport au taux de carburant injecté se traduit généralement par une augmentation des émissions d'oxydes d'azote et une diminution des émissions de suies (IOF). Sur le graphique de la figure 2.1.7, avec 0% d'EGR, on passe ainsi du point A au point B, ce qui n'est pas forcément favorable si on est à la limite du point de vue des émissions d'oxydes d'azote. Mais si l'on met de l'EGR, on se déplace alors sur une courbe (en pointillés sur la figure) qui se situe au-dessous de la précédente. Autrement dit, par un choix judicieux du taux d'EGR, on peut réduire simultanément les NOx et les particules, qui sont les deux polluants les plus problématiques dans

le cas du moteur Diesel (Exemple du déplacement du point C vers le point D sur la figure 2.1.7).

Cependant l'efficacité de la boucle EGR dans l'obtention du bon compromis NO<sub>x</sub>/particules peut être modifiée par l'apparition d'un encrassement. On a alors une dérive du système.

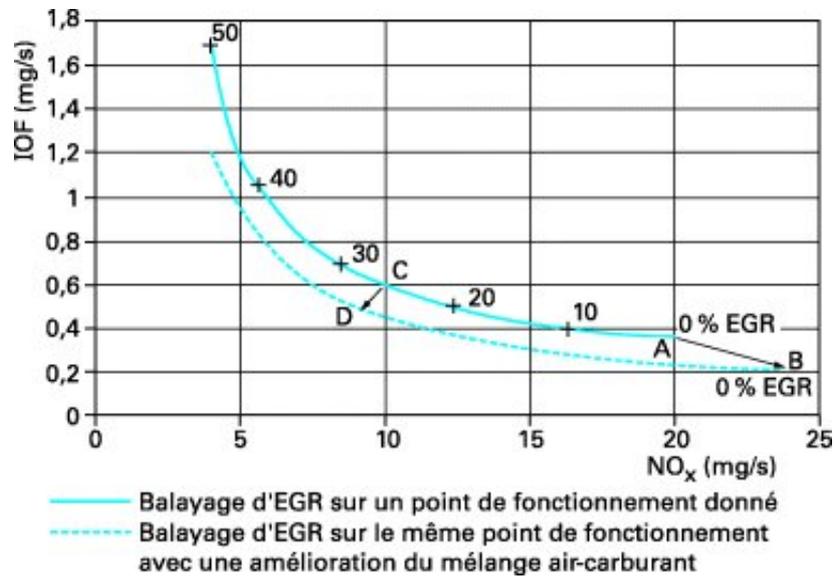


FIGURE 2.1.7 – Émission des particules (ou IOF) en fonction de l'émission d'oxydes d'azote à différents taux d'EGR sur le même point de fonctionnement mais pour deux mélanges air-carburant [12]

### 2.1.4 Défaillance de la boucle EGR due à son encrassement

La boucle EGR peut subir différents types de défaillance dues à l'apparition d'un encrassement qui sont différentes pour chaque pièce selon leur architecture et leurs sollicitations :

- Blocage de la vanne [1](cf. figure 2.1.8) :
  - La vanne est bloquée sur le siège. Elle est en position fermée. Il y a un risque de dépassement du seuil de pollution de niveau "gros pollueur" (règlement "European On Board Diagnostic", dit EOBD [15]).
  - La tige est grippée dans le guide. La vanne reste en position ouverte. Il y a des risques de désagrément tels que le calage du moteur ou des à coups moteur. Il y a aussi un risque de dépassement du seuil de pollution de niveau "gros pollueur".
- Problème de pilotabilité entraînant une réduction du temps de réponse des actionneurs [1] : risque de manque de réactivité du système, risque de dépassement du seuil de pollution de niveau "gros pollueur".
- Réduction de la perméabilité de l'échangeur EGR (dû par exemple à un rétrécissement de la section du tube, voir figure 2.1.9) pouvant entraîner une augmentation du taux d'O<sub>2</sub> dans le moteur et par conséquent l'augmentation des émissions de NO<sub>x</sub>.
- Réduction de l'efficacité thermique de l'échangeur (augmentation de la température de combustion) pouvant mener à un dépassement du seuil de pollution de niveau "gros pollueur".
- La corrosion des parois : risque de condensats augmenté avec de nouvelles architectures (optimisation du coût : choix d'un nouveau matériau).

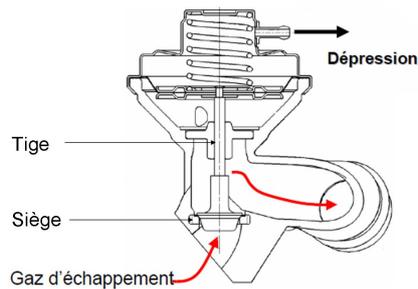


FIGURE 2.1.8 – Schéma d'une vanne commandé par le circuit de vide



FIGURE 2.1.9 – Exemple d'un encrassement de la boucle EGR entraînant une réduction de la perméabilité (rétrécissement de la section tube) [16]

## 2.1.5 Facteurs pouvant avoir un impact sur la formation du dépôt d'encrassement

En plus de l'évolution de l'utilisation du système EGR HP liée aux nouvelles normes d'émission EURO 5 et 6 (plages élargies, phases d'arrêt, autres systèmes de post-traitement tels que le piège à NOx), des modifications au niveau de la technologie moteur et des carburants peuvent avoir un impact sur la formation du dépôt et accentuer éventuellement les défaillances au niveau de la boucle EGR.

### 2.1.5.1 Evolution de la technologie moteur

Depuis une dizaine d'année, la mise en place du système Stop & Start se généralise. Il permet au moteur de s'éteindre quand le véhicule est à l'arrêt et de se remettre en route automatiquement à son redémarrage. Nous avons aussi le moteur hybride qui tend à se généraliser progressivement car il constitue à court terme le meilleur compromis pour les constructeurs sommés d'atteindre les normes qui leur sont fixées en matière de réduction d'émission de  $CO_2$ .

Ces deux technologies peuvent avoir une influence sur l'encrassement, plus particulièrement en conduite urbaine. Ces systèmes ajoutent des phases d'arrêt moteur qui favorisent la condensation et donc, peut-être, la formation d'un dépôt.

### 2.1.5.2 L'introduction de biocarburants dans les carburants

Un premier programme de recherche et de développement des biocarburants avait été lancé en France dans les années 70 suite au premier choc pétrolier. L'idée était d'acquérir une certaine indépendance énergétique en prévision d'un éventuel embargo. Ils suscitent aujourd'hui un regain d'intérêt de par le

bénéfice environnemental qu'on leur attribue et lié à l'augmentation du coût du pétrole[6]. Ils pourraient en effet permettre, dans le secteur des transports, une réduction de la consommation de pétrole et une diminution des rejets de gaz à effet de serre. Actuellement, on prend en compte les émissions et la consommation d'énergie lors de l'utilisation du carburant mais aussi lors de sa fabrication. C'est la notion du well-to-wheel (du puit à la roue). Contrairement aux carburants d'origine fossile, une partie du  $CO_2$  émis correspond au  $CO_2$  capté par la plante lors de sa croissance. C'est ainsi que le biocarburant est introduit en partie dans les carburants. La directive 2003/30/CE fixe ainsi des objectifs croissants de consommation en biocarburants dans l'Union Européenne (UE) dans le domaine des transports. La proportion de ces biocarburants dans les carburants vendus dans l'UE est actuellement d'au minimum 5,75% (depuis décembre 2010) et doit être portée à 10% en 2020 [17].

Des carburants B30 sont utilisés en flotte captive par des coopératives et des administrations. Ils sont aussi disponibles à la pompe dans différents pays tels l'Espagne, la République tchèque et la Pologne. PSA Peugeot Citroën est le premier constructeur à vendre des moteurs compatibles avec ce type de biocarburant et cela depuis 1998.

Les biodiesels actuels sont produits principalement à partir d'huile de colza en Europe et à partir d'huile de soja aux États-Unis [18]. Ils ont l'avantage d'être biodégradables et de provenir de ressources renouvelables contrairement au pétrole. Cependant, il n'est pas possible de les utiliser directement dans les moteurs Diesel classiques de par leur faible indice de cétane, leur forte viscosité, etc... qui entraîneraient une diminution de la performance du moteur. Ces huiles sont donc transformées en esters via une transestérification par addition d'un alcool (le méthanol par exemple). L'ester méthylique d'huile végétale obtenu (EMHV) a l'avantage d'avoir des propriétés proches du gazole (cf. tableau 2.1.2). Il peut donc être utilisé en mélange avec le gazole.

Propriétés	Gazole	Huile de colza	EMHV Colza
Densité à 15° C	0,82-0,86	0,920	0,800
Viscosité cinématique à 40°C ( $1.10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s)	2 à 4,5	30,2	4,5
Indice de cétane	>49	35	51

TABLE 2.1.2 – Comparaison de certaines propriétés du gazole, de l'huile de colza et de l'ester méthylique d'huile de colza (EMHV de colza) [19]

Actuellement plusieurs études portent sur l'utilisation des biodiesels dans les carburants : il est important de comparer la combustion, les émissions et les performances de ces produits par rapport au Diesel [20]. La combustion des biodiesels dans les moteurs à combustion interne engendre généralement moins d'émissions de fumée, de particules, de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures que les carburants Diesel avec une efficacité du moteur égale ou améliorée [21]. En ce qui concerne les émissions de NOx, les résultats peuvent varier et semblent dépendre entre autre de la concentration en biodiesel [22]. Nous présentons brièvement quelques exemples de résultats d'études. Selon Murayama et al. [23] l'utilisation d'huiles végétales et d'ester de méthyle de colza entraîne une diminution des émissions d'oxydes d'azote et de fumées. Scholl et Sorenson [24] indiquent que les émissions de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de fumée sont légèrement plus faibles avec un ester issu d'huile de tournesol qu'avec un Diesel et que les émissions en hydrocarbures sont réduites de 50% par rapport au Diesel. Dorado et al. [25] ont des résultats allant dans le même sens avec un ester de méthyle d'huile d'olive, en observant une diminution des émissions de monoxyde et dioxyde de carbone, de NOx et de dioxyde de soufre. Labeckas et Slavinskas et al. [26] ainsi que Tsokalis et al. [21] ont trouvé que les émissions des monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et de fumées diminuaient avec un ester de méthyle de colza par rapport à un carburant Diesel, tout comme les auteurs précédents. Cependant ils observent une augmentation des émissions de NOx par rapport au

Diesel. De même Saleh [27] observe une augmentation des émissions de NOx avec de l’huile de jojoba. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 2.1.3.

		Émissions					
Auteurs	Produit(s)	NO	CO	CO <sub>2</sub>	HC	fumées	SO <sub>2</sub>
Murayama et al.	HV et EMHV colza	-				-	
Scholl et Sorenson	EMHV tournesol	-	-		-	-	
Dorado et al.	EMHV olive	-	-	-			-
Labeckas et al.	EMHV colza	+	-		-	-	
Tsolakis et al.	EMHV colza	+	-		-	-	
Saleh et al.	EMHV jojoba	+					

TABLE 2.1.3 – Tableau récapitulatif de l’évolution des émissions de polluants lors de l’utilisation de biocarburants par rapport au Diesel ( - : diminution de l’émission; + : augmentation)

## 2.2 État de l’art sur la formation du dépôt

Nous présentons dans cette section les différents mécanismes réputés importants vis à vis de la formation et de l’évolution du dépôt. Nous discutons également ci-dessous le rôle de ces mécanismes en relation avec la notion de “cycles thermo-mécaniques”. Ces cycles thermo-mécaniques, sur lesquels nous reviendrons dans les chapitres à venir, notamment le chapitre 3, consistent à adopter des conditions opératoires dans notre montage expérimental reproduisant un fonctionnement type d’un véhicule (démarrage, arrêts plus ou moins longs du moteur, points de fonctionnements variés, etc.). Nous finissons cette section par les théories actuelles portant plus spécifiquement sur *l’évolution* du dépôt au cours du temps.

### 2.2.1 Les mécanismes d’encrassement et leur impact en fonction des cycles mécaniques et thermiques

#### 2.2.1.1 Mécanismes physiques

Les différents mécanismes impliqués dans la formation du dépôt sont présentés ci-dessous en adoptant le formalisme de la “littérature des aérosols” et qui est souvent le formalisme choisi dans les rapports techniques des constructeurs automobiles. Ce choix est bien entendu tout à fait cohérent avec la notion de particules (telles que les suies) transportées dans un flux gazeux que l’on trouve dans les gaz d’échappement. Ceci étant dit, dans le cadre de ce travail, nous utiliserons à plusieurs reprises dans ce qui suit une approche de type “Stefan-Maxwell” / “mécanique des milieux continus” pour décrire notre mélange multi-constituant.

#### Thermophorèse

La thermophorèse est le phénomène selon lequel les aérosols sont “repoussés” par les corps très chauds. Ainsi, lorsqu’il existe dans un gaz porteur un gradient de température, les particules transportées se déplacent dans la direction des températures décroissantes. Le gradient thermique gaz/parois refroidies est le paramètre prépondérant. Ce phénomène dépend aussi du diamètre des particules et des caractéristiques du gaz porteur.

Pour des petites particules de diamètre ( $d_p$ ) inférieur au libre parcours moyen ( $\lambda$ ) des molécules du gaz, cette force s’écrit :

$$\vec{F}_{th} = -\frac{\rho_{gaz}\lambda d_p^2 \vec{\nabla} T}{T} \quad (2.2.1)$$

où  $T$  est la température absolue de la particule et  $\vec{\nabla}T$  le gradient de température dans le gaz.

*Dans la boucle EGR, ce phénomène a lieu en "flux passant", c'est à dire lorsque la vanne EGR est ouverte.*

### Diffusionphorèse

La diffusionphorèse est le phénomène selon lequel les particules en suspension dans un mélange gazeux de composition inhomogène se déplacent sous l'action des gradients de concentration des différents constituants du mélange (ce mouvement est orienté de la zone de concentration élevée vers la zone de concentration faible)[28]. La diffusionphorèse est souvent caractérisée par la loi de Fick qui permet d'exprimer le flux de particules en fonction de leur coefficient de diffusion et de leur concentration. En l'absence de forces extérieures, ce dernier est exprimé par :

$$J = -D_b \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.2.2)$$

où  $J$  est le flux de particules par unité de surface ( $m^{-2}.s^{-1}$ ),  $D_b$  le coefficient de diffusion brownienne des particules ( $m^2.s^{-1}$ ) et  $C$  la concentration des particules ( $m^{-3}$ ).

Le coefficient de diffusion brownienne  $D_b$  d'une particule sphérique  $d_p$  est donné par :

$$D_b = \frac{k_b \cdot T}{6\pi d_p \eta} \quad (2.2.3)$$

où  $k_b$ , la constante de Boltzmann ( $k_b=1,38.10^{-23}$  J/K),  $T$  est la température absolue et  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

*Dans la boucle EGR, ce phénomène a lieu lorsque la vanne EGR est ouverte.*

### Condensation

La condensation est le passage d'un état dilué (gaz) à un état condensé (liquide ou solide). Lorsque le produit atteint une température inférieure à sa température d'ébullition, ce dernier se condense. Les molécules à longue chaîne d'hydrocarbures ont les plus hautes températures d'ébullition et se condensent avant les petites chaînes.

*L'encrassement est lié en partie à la condensation d'hydrocarbures. Ce phénomène a lieu en flux passant pour les hydrocarbures les plus lourds (HC avec plus de 22 carbones). La condensation de l'eau, des acides et des hydrocarbures (légers) a lieu moteur arrêté. La condensation est un processus majeur dans la formation de dépôt.*

Plusieurs paramètres influent sur la condensation :

- la température à la paroi est un paramètre clé. Si elle est supérieure à 115°C, il n'y a pas ou très peu de condensation.
- le débit massique gazeux total. La condensation est plus importante aux faibles débits.
- la concentration en hydrocarbures. La masse d'hydrocarbures condensés est plus importante pour de fortes concentrations d'hydrocarbures injectés.
- la pression, qui joue sur les pressions partielles des hydrocarbures. Si la pression augmente, la quantité de produits condensés augmente.

### Sédimentation

Elle se définit comme le dépôt d'une particule sur une surface sous l'action d'un champ de force

(généralement la gravité). L'existence de ce mécanisme dépend de la masse des particules (donc de leur diamètre) et des caractéristiques du flux gazeux les transportant : viscosité, vitesse, turbulence, densité... On peut déterminer la vitesse de sédimentation  $\omega$ , c'est à dire la vitesse minimale qu'un flot doit avoir pour transporter, plutôt que déposer, des sédiments. Elle est donnée par la loi de Stokes :

$$\omega = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot r^2}{4,5\mu} \quad (2.2.4)$$

avec  $\rho_p$  et  $\rho_f$  les masses volumiques des particules et du fluide ( $\text{kg/m}^3$ ),  $g$  la constante de gravité ( $=9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ),  $r$  le rayon de la particule (m) et  $\mu$  la viscosité du fluide (Pa.s).

### 2.2.1.2 Mécanismes chimiques

Dans cette section, les différents phénomènes chimiques susceptibles d'être impliqués dans la formation (et l'évolution) du dépôt d'encrassement sont présentés.

#### Formation de radicaux

Un certain nombre de réactions chimiques telles que l'oxydation ou la polymérisation peuvent débiter par une étape préliminaire de formation de radicaux. Ces espèces très instables réagissent dès qu'elles sont formées. Plusieurs types de réactions permettent la formation de radicaux.

Des radicaux peuvent se former lors du processus d'oxydation (évoqué dans cette section) à basse température (entre 50 et 150°C). Le processus d'oxydation des hydrocarbures (HC) forme des peroxydes (ROOH) qui se décomposent en un radical  $\bullet\text{OH}$  et un radical alcoxy  $\text{RO}\bullet$  (décomposition unimoléculaire). On peut aussi former un radical  $\text{R}\bullet$  par transfert d'un atome d'hydrogène de la molécule organique initiale  $\text{R}$  vers l'oxygène moléculaire pour former le radical  $\text{HO}_2\bullet$  [29].

Comme les énergies d'activation de ces réactions sont relativement faibles (entre 160 et 240 kJ/mol), les amorçages avec l'oxygène sont les processus prépondérants pour la création des premiers radicaux, lors de l'oxydation des composés organiques à basse température .

Des radicaux peuvent se former aussi lors de la réaction entre deux molécules organiques (amorçage bimoléculaire [29]). Ce type de réactions impliquant notamment les alcènes consiste au transfert d'un atome d'hydrogène entre les deux molécules.

Dans le cas du 1-butène, on a :



Le 1-dodécène, alcène présent dans notre mélange, peut être impliqué dans ce type de réaction.

#### Oxydation

Nous détaillons ci-dessous les mécanismes d'oxydation par voie classique et la nitro-oxydation.

- **L'oxydation par voie classique** En présence d'oxygène, les HC en phase liquide sont oxydés par des réactions radicalaires en chaîne pour des températures supérieures à 150°C. On parle d'oxydation classique ou d'auto-oxydation [30] [31] [32], car il y a une auto-accélération de la réaction d'oxydation tant que la diffusion de l'oxygène reste non limitante. Cette oxydation (à faible température) peut se produire lors de la mise en chauffe de notre mélange gazeux et/ou de son refroidissement dans l'échangeur.

L'initiation de l'oxydation a lieu par formation d'un radical libre  $R\bullet$  et d'un hydroperoxyde  $HO_2\bullet$  (cf. Sect. 2.2.1.2). Ces radicaux libres peuvent alors conduire, par voie d'oxydation, à la formation de nouveaux hydrocarbures, d'esters ROOR ou encore de produits oxygénés de type cétones et alcools (RO + ROH). Ces derniers composés étant eux même très oxydables, des acides sont formés puis des réactions de réarrangement ou de rupture intramoléculaire peuvent conduire à la libération de produits légers, vaporisables ou à la formation d'insolubles [2].

- **La nitro oxydation** La nitro-oxydation se produit à faible température ( $<100^\circ\text{C}$ ) en présence de dioxyde d'azote  $NO_2$  (formés à partir d'azote et d'oxygène). Ces réactions conduisent à la formation de produits azotés tels que des alkyles nitrates ( $RONO$ ) et des nitroalcane ( $RNO_2$ ). Si de telles fonctions azotées sont retrouvées lors de l'analyse d'un dépôt, on peut légitimement considérer qu'elles sont la signature d'une nitro-oxydation.

### Polymérisation radicalaire

Étant donné les conditions opératoires de notre système expérimental (espèces en présence, température, surfaces, phases), la polymérisation radicalaire est la polymérisation la plus susceptible d'être rencontrée. Le mécanisme "classique" comprend trois étapes : amorçage, croissance et terminaison.

La première étape, l'amorçage, est la formation d'un site actif  $M\bullet$ , c'est à dire un radical. L'amorçage se fait soit par activation thermique, soit par action d'une source de radicaux (par exemple décomposition d'un peroxyde; cf. section 2.2.1.2).

Ensuite d'autres molécules M, appelées monomères, s'additionnent sur le site actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance :  $M_n\bullet + M \rightarrow M_{n+1}\bullet$ . Les cinétiques de propagation des réactions de polymérisation radicalaire en chaîne dépendent de la réactivité des radicaux mis en jeu [2]. Plus le radical est stable, moins la réaction est rapide. Les hydrocarbures les moins stables sont les plus susceptibles d'être attaqués par des radicaux libres.

La réaction de polymérisation se termine lorsque deux radicaux réagissent entre eux. On peut avoir une combinaison, c'est à dire une réaction des deux radicaux l'un avec l'autre ( $M_m\bullet + M_n\bullet \rightarrow M_{m+n}$ ) ou une dismutation, réaction de transfert d'hydrogène suivie d'une recombinaison ( $M_m\bullet + M_n\bullet \rightarrow M_m + M_n$ ).

La cinétique globale de la polymérisation est un équilibre entre les vitesses de réaction d'amorçage et de terminaison. Elle dépend fortement de la molécule initiatrice de la réaction. Les réactions d'initiation faites avec des peroxydes ont par exemple des vitesses d'initiation rapide.

Pour chaque réaction de polymérisation, il existe une réaction de dépolymérisation. A partir d'une certaine température, cette dernière rend impossible la réaction de polymérisation. La polymérisation est un phénomène important dans la formation des dépôts. Parmi les alcènes, les candidats à la polymérisation sont plutôt les alcènes lourds, type styrène, qui se condensent les premiers dans la boucle EGR.

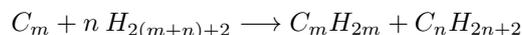
L'acétylène, alcyne présent dans les gaz d'échappement, peut former du benzène (par polymérisation acétylénique) qui joue un rôle important dans la formation de l'encrassement en tant que précurseur des suies.

### Craquage thermique : Cokéfaction

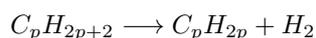
C'est la pyrolyse de fractions pétrolières sous l'influence de la chaleur. On obtient un mélange contenant un nombre plus important de molécules de plus faibles masses moléculaires. Cette réaction endothermique

est favorisée par une augmentation de la température et/ou une baisse de pression. Elle met en jeu un mécanisme par radicaux libres où interviennent des réactions successives (réactions primaires et secondaires). [33]

La réaction primaire va casser les molécules présentes dans le mélange. Un alcane donne un alcane et un alcène (ou oléfine) plus légers. [34]



A partir de 300°C et sous 1 atm, des réactions de déshydrogénation peuvent se produire et elles sont favorisée à plus haute température.



Un alcane peut donc donner un oléfine, puis un dioléfine, mais cela va à l'encontre du processus de craquage tout comme la recombinaison de molécules qui permet d'obtenir des molécules plus lourdes que celles présentes initialement. Ces molécules seront linéaires; le craquage thermique (sans catalyseur) ne conduit pas à des isomérisations ou des cyclisations.

L'effet du craquage sur les alcanes est différent selon leur poids moléculaire. Les légers vont plutôt se polymériser alors que les lourds vont se dépolymériser.

Les cycloalcanes se rompent et donnent des alcènes.

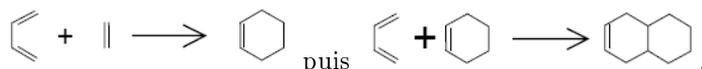
La principale réaction de craquage des aromatiques est une désalkylation; il n'y a généralement pas rupture du noyau benzénique sauf dans le cas d'un craquage très poussé.

Parmi les réactions secondaires on peut citer [33] :

- La pyrolyse des alcènes formés au cours du processus primaire.
- Les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation des oléfines qui conduisent aux alcanes, aux dioléfines et aux acétyléniques.
- Les réactions de condensation qui conduisent par exemple aux dioléfines cyclique et aux aromatiques, ainsi que les réactions de polymérisation (détaillées précédemment).

Ces réactions secondaires vont engendrer la formation de coke, produit charbonneux, à très faible teneur en hydrogène, dont la structure graphitique n'est que partielle. Suite aux réactions primaires, les aromatiques sont toujours présents. Des réactions secondaires vont former de nouveaux cycles aromatiques puis des molécules plus lourds jusqu'au coke.

Le craquage (associée à la déshydrogénation) forment beaucoup d'alcènes qui sont des molécules très réactives. Elles ne forment pas directement du coke mais donnent des cycles aromatiques (réaction intermédiaire indispensable). Par exemple, la réaction exothermique de condensation de Diels Alder, réaction entre une dioléfine et une molécule (cyclique ou non) contenant une double liaison, engendre des molécules polycycliques de plus en plus grandes [35] :



Par déshydrogénation, on obtient des aromatiques. L'association de ces deux réactions permet d'obtenir des molécules aromatiques de plus en plus lourdes (naphtalène (2 cycles), benz[a]anthracène (4 cycles)....).

Les aromatiques (deux benzènes par exemple) peuvent aussi perdre des hydrogènes puis réagir entre eux pour donner des molécules de plus en plus lourdes jusqu'à obtenir du coke.

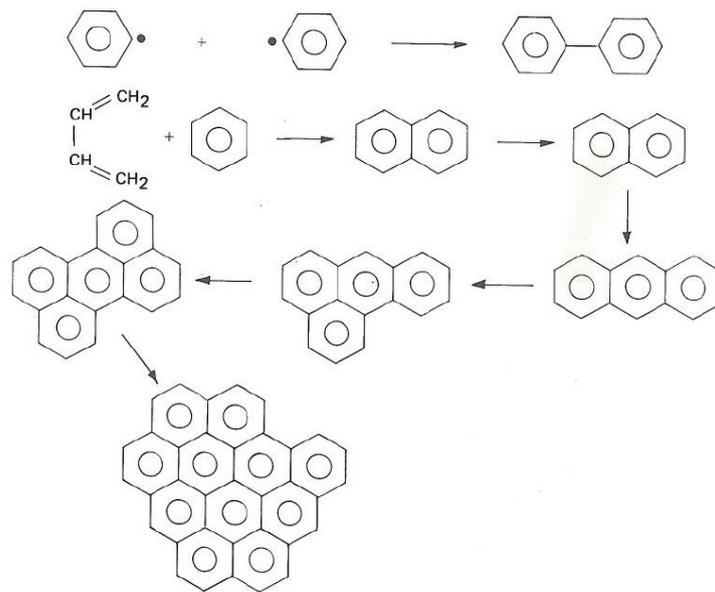


FIGURE 2.2.1 – Réactions secondaires du craquage thermique : cokéfaction[33]

Le coke se forme plus rapidement à de fortes températures. En effet, c'est un paramètre essentiel du craquage thermique qui varie selon la nature de la charge et des produits recherchés entre 450°C et plus de 1000°C. On peut jouer aussi sur le temps de séjour/contact, en modifiant le débit. Plus il est long, plus la réaction est poussée et plus on forme de coke. De même, l'évolution de cette transformation sera plus importante avec l'utilisation de coupes lourdes et mènera donc à une quantité plus importante de coke.

L'emploi de vapeur d'eau dans le craquage thermique permet, en diminuant la pression partielle des hydrocarbures, de réduire les réactions secondaires productrices de produits lourds et de coke (vapocraquage).

### 2.2.1.3 Cycles mécaniques et thermiques dans la boucle EGR

Lié à la variabilité des points de fonctionnement moteurs, aux différentes fréquences d'utilisation des véhicules..., la boucle EGR subit des "cycles" mécaniques et thermiques variables [2] susceptibles de pondérer l'impact des différents mécanismes physiques et chimiques vus plus haut.

#### Cycles mécaniques dus à l'ouverture et à la fermeture de la vanne

Ainsi, les changements de positions de la vanne (fonction du taux d'EGR) activent, freinent voire stoppent certains phénomènes physiques ou chimiques. Par exemple, lorsque la vanne est ouverte, un flux de gaz chaud circule dans la boucle EGR. La fraction liquide (condensats) des dépôts sur les parois "froides" de l'échangeur ou des tubes sont alors mises en contact avec une phase "gazeuse réactive". Ce flux participe en outre à l'assèchement du dépôt en diminuant les pressions partielles des hydrocarbures condensés et en favorisant ainsi leur vaporisation. L'influence de l'état de la vanne est résumée dans le tableau 2.2.1.

État de la vanne	Condensation	Vaporisation	Polymérisation	Oxydation	Thermophorèse
Ouverte	nulle ou faible si parois froides	favorisée (chute des pressions partielles)	peu d'impact	favorisée (déplacement des équilibres par élimination des produits volatiles)	favorisée
Fermée	favorisée	nulle	peu d'impact	peu d'impact	nulle

TABLE 2.2.1 – Impact de l'état de la vanne sur les phénomènes mis en jeu

### Cycles thermiques

Les différents mécanismes de formation et de transformation des dépôts sont notamment très dépendants de la température. La compétition entre les différents phénomènes chimiques est bien moins régie par des barrières thermodynamiques que par des barrières cinétiques qui sont fonction de la température. Lorsque le système est à haute température, les temps d'induction des réactions d'oxydation des dépôts sont raccourcis. Les phénomènes d'oxydation se produisent plus tôt. De même, les cinétiques d'oxydation et de polymérisation sont plus grandes. Enfin, la vaporisation des espèces lourdes est favorisée. Lorsque le système est à basse température, les hydrocarbures se condensent. Le dépôt est "nourri" en hydrocarbures et acides. Certaines réactions de polymérisation sont encore possibles bien que leurs cinétiques soient ralenties. Ceci participe à l'évolution du dépôt lors des phases d'arrêts moteur. Les moteurs hybrides auront des phases d'arrêt plus longues et plus importantes que les moteurs classiques. Cela pourra entraîner une modification de l'évolution du dépôt.

#### 2.2.1.4 Synthèse

On insiste ci-dessous sur quelques points importants sur la formation du dépôt dans l'échangeur EGR sur lequel porte notre travail :

- Les HC lourds ainsi que l'eau et l'acide se condensent sur les parois (plus froides) de l'échangeur durant les phases de fonctionnement (moteur en marche). Cette condensation a lieu également quand le moteur est éteint, mais la quantité condensée est bien moindre (absence de flux gazeux/terme source). Les produits les plus légers de l'oxydation et de la nitro oxydation peuvent se vaporiser durant les phases de fonctionnement .
- La polymérisation radicalaire en chaîne d'alcènes condensés peut être initiée thermiquement (moteur en marche) ou chimiquement, e.g., par les peroxydes et hydroperoxydes, (moteur en marche et à l'arrêt).
- La thermophorèse entraîne les particules fines et les précurseurs de suie aux parois.
- Les réactions d'oxydation des HC condensés conduisent à la transformation du dépôt par formation d'une part de produits acides plus ou moins volatiles suivant les conditions de fonctionnement de la boucle EGR et d'autre part par la polymérisation des chaînes oxydées conduisant à des dépôts plus lourds et plus adhérents.
- Les produits acides formés peuvent catalyser à la fois les réactions d'oxydation (autocatalyse) et de polymérisation des alcènes. Il y a donc possibilité d'interaction et d'auto entretien des mécanismes de polymérisation et d'oxydation, ce qui conduit à un dépôt de structure très compact (réticulation des chaînes).

### 2.2.2 Formation et évolution du dépôt

On se concentre dans cette section sur la chronologie de "l'histoire" du dépôt. Ces résultats synthétiques proviennent d'études de PSA Peugeot Citroën [1, 36]. La description de cette "dimension temporelle"

nécessite de répéter brièvement certains concepts évoqués précédemment.

### – Initiation

La "matière" à l'origine du dépôt est amenée vers les parois "plus froides" de l'échangeur essentiellement par thermophorèse (et aussi par diffusionphorèse) (cf. essais d'encrassement Valéo [36]) (vanne en position ouverte). A la paroi, la condensation d'eau et d'une fraction organique lourde (hydrocarbures polyaromatiques, dits HAP ou hydrocarbures à longue chaîne) permet aux particules (de suie) en suspension dans le flux gazeux d'adhérer à la paroi de l'échangeur. On a formation d'un dépôt peu dense, fait de particules de suie individuelles ou agglomérées. Notons que l'agglomération des particules entre elles s'effectue peu en phase gaz et donc préférentiellement à la surface de l'échangeur, après adhésion à la paroi. En effet la ligne EGR est proche de la chambre de combustion.

Etant donné les vitesses de gaz de l'étude, la thermophorèse et la condensation (ainsi que la diffusionphorèse) sont des mécanismes d'ordre 1 (la sédimentation est d'ordre 2, voire négligeable). Le rôle des hydrocarbures (HC) lourds, sous forme de gouttelettes d'hydrocarbure de plusieurs dizaines de nanomètres, et des particules de suie sur l'encrassement est prépondérant.

Remarque : lorsqu'on passe sous le point de rosée du mélange gazeux (environ 60°C), on a une forte concentration d'eau à la surface de l'échangeur qui peut limiter l'adhérence des particules, mais apporte à la paroi des espèces polaires tels les acides.

### – Germination

La thermophorèse continue à apporter des hydrocarbures (légers et lourds) aux parois et augmente ainsi la fraction de produits organique (solubles) présents dans la suie (Soluble Organic Fraction = SOF, cf. A). Les HC gazeux s'adsorbent à la surface de la suie, avec ou sans réaction. Lorsque la suie contient beaucoup d'espèces oxygénée, elle est plus réactive et les liaisons "SOF/suies" sont plus fortes. La formation de ce type de suies mène à des dépôts d'aspect "collants".

### – Formation de laque

Une fraction des HC (lourds) imbrulés polymérisent pour former un dépôt de type laque (cf. A). Ce dépôt se forme au contact de la paroi et s'épaissit au cours du temps.

### – Transformation

Le dépôt se transforme par oxydation et par nitro oxydation. On a une densification du dépôt.

Les mécanismes de création du dépôt dans l'échangeur sont résumés sur la figure 2.2.2.

La masse du dépôt varie avec le temps. La figure 2.2.3 illustre pour l'échangeur VALEO l'évolution de la masse au cours du temps.

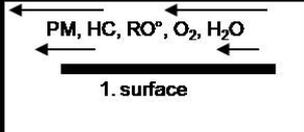
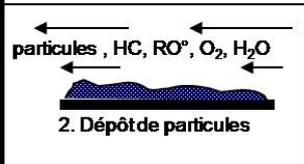
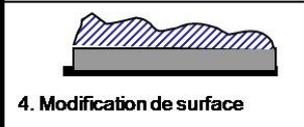
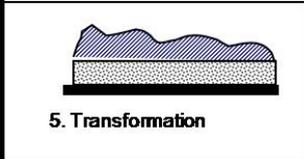
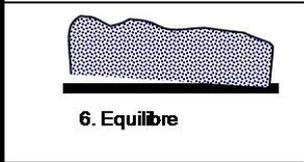
 <p>1. surface</p>		
 <p>2. Dépôt de particules</p>	Initiation	Condensation de Particules et condensation d'eau et d'une fraction organique lourde (HC lourds, HAP)
 <p>3. Corail : croissance du dépôt</p>	Gemination	Condensation d'HC légers et lourds. Augmentation de la SOF des particules. Modification structurale et vieillissement thermique
 <p>4. Modification de surface</p>	Formation de laque	Concentration et polymérisation des HC, formation d'une phase laque séparée en surface puis croissance de la couche de laque. Hauteur de dépôt limite. → <i>adhérence et augmentation de l'efficacité thermique</i>
 <p>5. Transformation</p>	Transformation	Oxydation et nitration du dépôt, densification de la couche corail → <i>augmentation de l'efficacité thermique</i>
 <p>6. Equilibre</p>	Densification	→ <i>stabilisation du dépôt et efficacité finale</i>

FIGURE 2.2.2 – Formation et évolution du dépôt au cours du temps

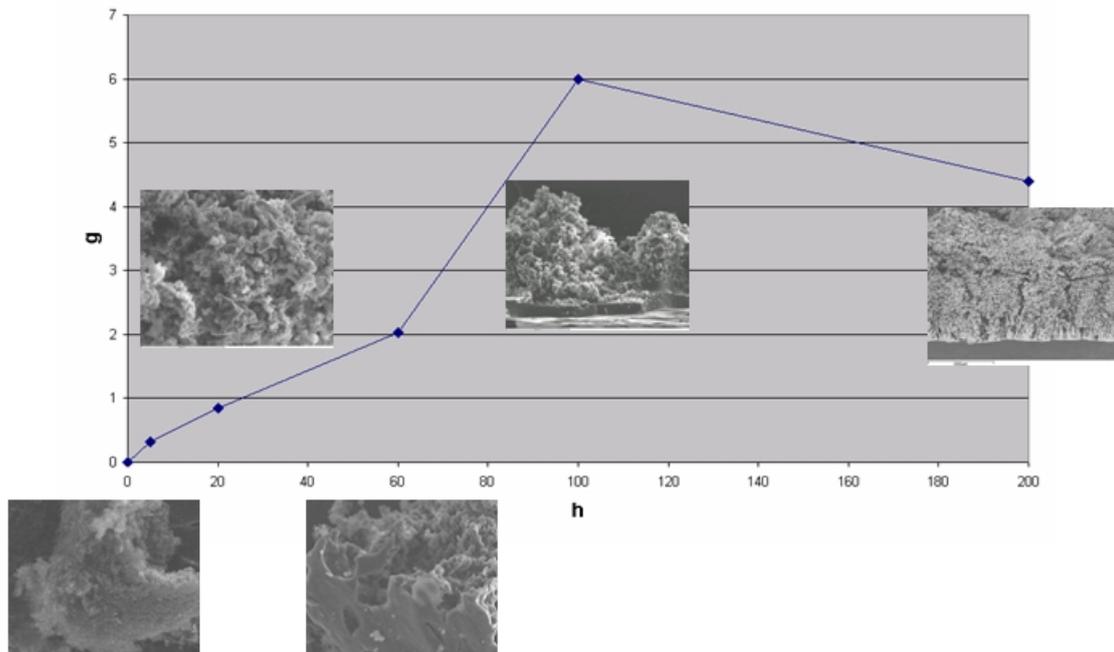


FIGURE 2.2.3 – Evolution de la masse de dépôt dans l'échangeur VALEO au cours du temps (pour un cycle EGR RA) avec une boucle basse température

## 2.3 Lois utilisées actuellement à PSA Peugeot Citroën

Les technologies moteur et les carburants évoluent continuellement. Généralement sous contraintes économiques ou de réglementations, les constructeurs automobiles ont besoin de déterminer l'impact de ces évolutions sur l'encrassement afin d'anticiper quel type d'architecture est adapté pour la vanne ou l'échangeur EGR pour ne pas avoir de défaillances tout en gardant un coût et une taille de pièces réduits. Dans ce but, des lois sont construites à partir de résultats expérimentaux pour connaître la quantité de masse de dépôt formée au cours du temps, ainsi que l'évolution de l'efficacité de l'échangeur. Ces lois permettent d'estimer la durée de vie de ces pièces ou d'indiquer si ces pièces doivent évoluer au niveau de leur architecture.

### 2.3.1 Loi de captation

Actuellement PSA Peugeot Citroën a une loi de captation permettant de déterminer la quantité d'encrassement déposée en 20h dans un échangeur en fonction de différents paramètres d'action tels que les débits massiques des hydrocarbures et des particules, la vitesse des gaz...[1]. À travers ces variables, cette loi tient compte des phénomènes de thermophorèse ( $T_g - T_p$ ) et de diffusionphorèse. Cependant, une telle loi n'est valable que pour un type d'échangeur. Pour chaque échangeur, il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement les coefficients permettant d'ajuster cette loi.

$$m = \alpha V_g^\beta \left( \frac{T_g - T_p}{T_p} \right)^\gamma (Q_{PM}^\delta + Q_{HC}^\epsilon) \quad (2.3.1)$$

avec

$m$  : masse captée (g/20h)

$V_g$  (m/s) : vitesse des gaz dans un tube de l'échangeur

$T_g$  (°C) : température des gaz en entrée de l'échangeur  $T_p$  (°C) : température des parois des tubes ( $T_{eau} + 10^\circ\text{C}$ )

$Q_{PM}$  (g/h) : débit massique de particules dans la boucle EGR

$Q_{HC}$  (g/h) : débit massique d'hydrocarbures dans la boucle EGR

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  et  $\epsilon$  sont des coefficients qui dépendent des technologies d'échangeur considérées (forme du tube, déflecteur)

**Cette loi de captation intègre mal voire pas la notion de stabilisation du dépôt (hauteur limite), son évolution au cours du temps et sa nature chimique (type de dépôt, masse volumique, niveau de collage...).**

L'approche utilisée reste très qualitative puisque elle est associée à une technologie donnée, avec une précision de l'ordre de +/- 25% sur des points stabilisés, avec un domaine de validité mal borné. Néanmoins, ce type de lois permet de définir les zones critiques des cartographies (taux de captation) et de discriminer qualitativement des cycles d'encrassement.

Dans le tableau 2.3.1 sont données quelques valeurs de coefficients correspondant à des échangeurs donnés. Les lois de captation des deux premiers échangeurs sont issus d'une étude en partenariat avec BEHR. La loi sur le troisième échangeur provient d'une étude de l'échangeur VALEO par extrapolation des lois précédentes en considérant la surface d'échange, le diamètre et le nombre de tubes. La loi du quatrième

échangeur a été extrapolée sur la base des travaux de la Direction Recherche et Innovation Automobiles (DRIA) réalisés sur les échangeurs précédents avec des tubes de section rectangulaire. Les différences de géométrie (surface, diamètre) sont utilisées pour redéfinir les coefficients de la loi de captation. Le résultat suggère qu'avoir des tubes de diamètres  $d_h$  plus importants (technologie VALEO IRENE 3) entraînerait une incidence un peu plus faible de la thermophorèse dans le mécanisme de formation des dépôts tout en maximisant fortement la part de condensation des HC.

Équipementier	Echangeur	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
Behr	Tube type V40	0.15	1.32	1.59	-0.62	0.32
	Tube type V121	0.59	0.79	0.29	-0.51	0.32
Valeo	IRENE 3 DW10C TED4	0.41	0.90	0.84	-0.37	0.86
	DV EURO5 (en U)	0.37	0.02	0.66	-0.70	2,4

TABLE 2.3.1 – Valeurs des coefficients de la loi de captation pour différents types d'échangeurs

Une seconde exploitation numérique a été réalisée avec les résultats obtenus avec le tube V40 et V121 (Behr). L'efficacité de collecte (masse déposée/masse passante) est donnée en fonction de la température des gaz ( $T_g$ ) et de la paroi ( $T_p$ ), de la vitesse des gaz ( $V_g$ ) et des débits massiques (PM et HC) [4].

$$\eta = \alpha V_g^\beta \left( \frac{T_g - T_p}{T_p} \right)^\gamma / (Q_{PM}^\delta + Q_{HC}^\epsilon) \quad (2.3.2)$$

Échangeur	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
V40 EURO4	0,155	1,317	1,586	-0,250	0,325
V121 EURO5	0,594	0,785	0,287	-0,510	1,525

TABLE 2.3.2 – Valeurs des coefficients de la loi sur l'efficacité de collecte

### 2.3.2 Facteur thermique d'échange et efficacité thermique

L'exploitation numérique des résultats d'expériences faites par BEHR pour EURO4 et EURO5 a fourni une loi prédisant le facteur d'échange thermique ( $ff$  final) résultant de l'encrassement [4][37]. Cette loi inclut notamment le nombre de Reynolds à l'intérieur des tubes pour prendre en compte le phénomène de turbulence dans le transfert thermique (cf. équation 2.3.3).

$$ff_{final} = C_1 \cdot Re_{turbulent,g,in}^{C_2} \cdot T_{g,in}^{C_3} \cdot T_{e,in}^{C_4} \cdot (Q_{PM} \cdot Q_{HC})^{C_5} \quad (2.3.3)$$

avec

$Re_{turbulent,g,in}$  : nombre de Reynolds en régime turbulent du gaz en entrée d'échangeur ( $= \frac{\rho V d}{\mu}$ ).

$T_{g,in}$  : température du gaz en entrée d'échangeur.

$T_{e,in}$  : température de l'eau en entrée d'échangeur.

$Q_{PM}$  : débit des particules (g/h).

$Q_{HC}$  : débit des hydrocarbures (g/h).

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  les coefficients de la loi.

L'étude BEHR a permis d'obtenir les coefficients suivants pour l'équation :

C1	C2	C3	C4	C5
0.000269	-0.750	0.730	0.69	0.080

TABLE 2.3.3 – Valeurs des coefficients de la loi du facteur d’échange thermique

L’évolution des transferts thermiques va aussi engendrer une modification de l’efficacité thermique de l’échangeur. Elle est calculée au cours de différents essais effectués sur les moteurs avec la formule 2.3.4.

$$efth = \frac{\Delta T_g^{in/out}}{T_g^{in} - T_e^{out}} (\%) \quad (2.3.4)$$

L’objectif est de relier alors la perte d’efficacité d’un échangeur aux caractéristiques physico-chimiques des dépôts (masse, compacité, ratio entre Matière Organique et Noir de Carbone noté MO/NC) [4].

L’idée est alors de voir comment la perte d’efficacité d’un échangeur peut être reliée à des caractéristiques du dépôt comme sa masse, sa densité ou sa composition chimique (par exemple le ratio Matière Organique/Noir de carbone du dépôt noté MO/Noir dans ce qui suit). On ne trouve pas dans la littérature ou chez les constructeurs automobiles de relations claires entre la masse du dépôt et la perte d’efficacité de l’échangeur. L’hétérogénéité du dépôt, le manque de répétabilité des conditions de mesures et opératoires sur un banc moteur peuvent, peut être, être incriminées. L’efficacité thermique de l’échangeur est, entre autres, une fonction de la conductivité thermique effective du dépôt, elle même fonction de l’épaisseur, de la densité et de la conductivité thermique intrinsèque du matériau formant le dépôt. La figure. 2.3.1 donne la perte d’efficacité en fonction de la densité (apparente) du dépôt. On note une première “grosse” tendance : pour un dépôt de densité inférieure à  $0,03 \text{ g}/\mu\text{m}^3$ , la perte d’efficacité vaut entre 7 et 15% et pour un dépôt plus compact (densité comprise entre 0,05 et  $0,08 \text{ g}/\mu\text{m}^3$ , la perte d’efficacité vaut de 0 à 2%. En outre, les dépôts impliqués dans la figure 2.3.1 présentent des “morphologies” différentes : les dépôts de densité apparente inférieure à  $0,03 \text{ g}/\mu\text{m}^3$  sont plus poreux que les dépôts de densité  $> 0,05 \text{ g}/\mu\text{m}$ . La figure 2.3.2 montre ainsi l’évolution de la perte d’efficacité de l’échangeur en fonction de ce ratio MO/NC utilisé pour qualifier la morphologie du dépôt. La tendance obtenue sur la figure 2.3.2 concerne des moteurs Diesel utilisés dans le contexte Euro 5 (aucune tendance n’ayant pu être obtenue pour des moteurs relevant du contexte Euro 4). Plus le dépôt s’enrichit en matières organiques, plus il est compact et conducteur (perte d’efficacité plus faible). Notons enfin que la turbulence élevée favorise, à priori, la formation d’un dépôt peu dense appelé “corail fin” qui donne une perte d’efficacité de l’ordre de 4 à 8%.

De toute évidence, la formation de l’encrassement reflète des phénomènes physiques et chimiques complexes. Pour mieux le comprendre, il est donc important d’identifier les paramètres pilotant le phénomène.

En plus du rôle joué par l’écoulement, la littérature et les constructeurs automobiles soulignent l’importance de la thermophorèse, de la condensation et éventuellement de la diffusion-phorèse dans la formation du dépôt.

Ensuite, concernant les mécanismes d’encrassement, il faut simuler la déposition des particules. Les phénomènes prédominants sont la thermophorèse, la condensation et éventuellement la diffusion de Brown. La gravité et la flottabilité ont une importance moindre par rapport aux phénomènes déjà cités et l’impact sur la surface dû à l’inertie et à la turbulence joue un très faible rôle (nombre de Stokes).

Les phénomènes de thermophorèse et de diffusion sont exprimés au travers de la loi de captation. Le phénomène de condensation est représenté avec la loi très simplifiée :

$$Qté = A.V_g^B.HC^C \quad (2.3.5)$$

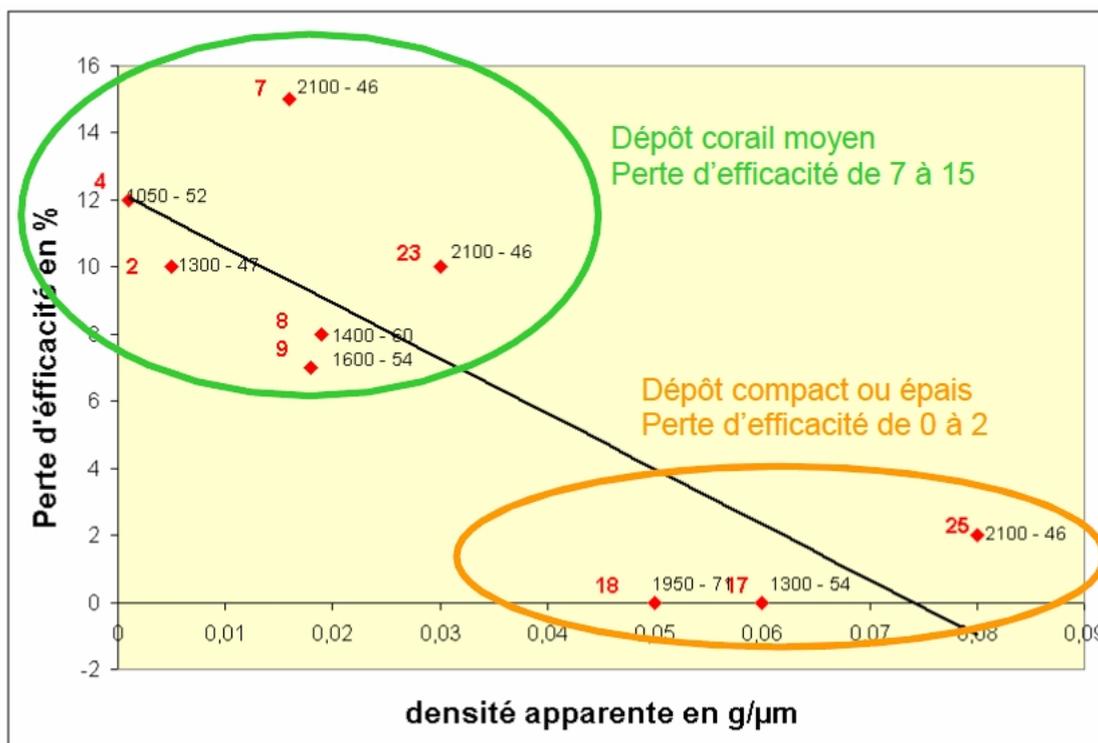


FIGURE 2.3.1 – Perte d'efficacité en fonction de la densité apparente pour différents essais [4]

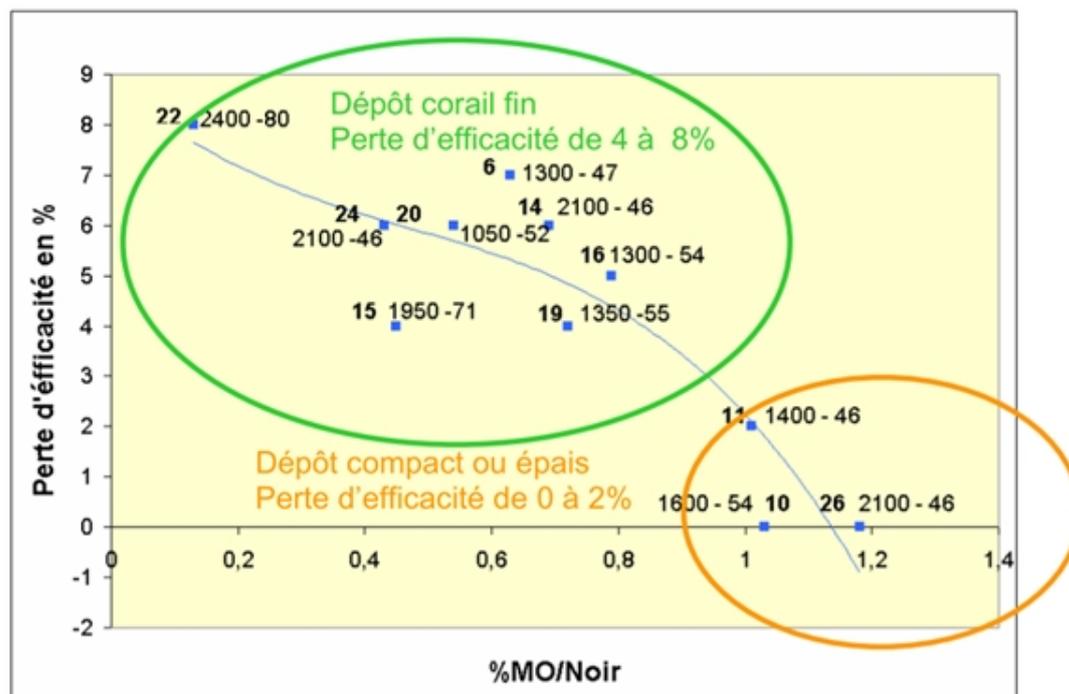


FIGURE 2.3.2 – Perte d'efficacité en fonction du ratio "Masse organique/Noir" [4]

*Avec ces lois, les constructeurs souhaitent s'assurer de la fiabilité de la boucle EGR. Cependant pour les améliorer il est nécessaire d'avoir une meilleure connaissance des processus de création et d'évolution du dépôt et qu'elle soit fonction de nombres adimensionnés de sorte à s'affranchir de la forme et de la dimension d'un tube. Ces lois doivent pouvoir s'utiliser au delà d'un tube d'échangeur.*



## Matériel et méthodes

### 3.1 Introduction

Le montage expérimental mis en place représente la partie boucle EGR d'un moteur et plus particulièrement l'échangeur EGR. Il a été choisi de construire un dispositif « académique », plutôt que d'utiliser un moteur Diesel afin de mieux maîtriser et contrôler les conditions opératoires. Plus précisément, le montage a été instrumenté de façon à contrôler les débits, la composition du mélange de gaz, les températures et les pressions dans le système. Un des points importants à vérifier sera la répétabilité de nos expériences. Une fois ce point confirmé, des plans d'expérience pourront être envisagés : la composition, les débits ou les températures mais aussi les espèces impliquées dans le mélange gazeux pourront être modifiés. On cherche ainsi à déterminer les phénomènes dominant dans la formation du dépôt.

Un objectif plus ambitieux est de mesurer plus que la seule masse du dépôt à l'issue de chaque essai d'encrassement. Plus précisément, on souhaite avoir accès à l'évolution spatio-temporelle de l'épaisseur du dépôt se formant dans l'échangeur EGR. Un dispositif de contrôle en ligne (capteurs de température et de pression), des mesures de champs de température de surface par caméra IR (associées au traitement numérique des images générées par la caméra IR) sont utilisés à cette fin. L'ensemble des résultats obtenus doit pouvoir être vérifié en observant le dépôt formé.

Le dispositif expérimental a été construit selon le schéma simplifié 3.1.1. Ce système comporte cinq parties distinctes : l'alimentation (en mauve), le chauffage (en rose), l'échangeur, le by-pass et le condenseur. Ce schéma indique les circuits de gaz et d'eau. Les figures en annexe C présentent les circuits de gaz, d'eau et commande/mesure.

La définition et la construction de ce banc qui occupe la totalité d'une salle d'expérience ont représenté un très gros challenge à relever. Avant d'en décrire chaque partie de façon quantitative, il me semble opportun d'en montrer quelques photographies (figures 3.1.2 et 3.1.3) qui soulignent le travail accompli, étant entendu que nous sommes partis d'une salle vide.

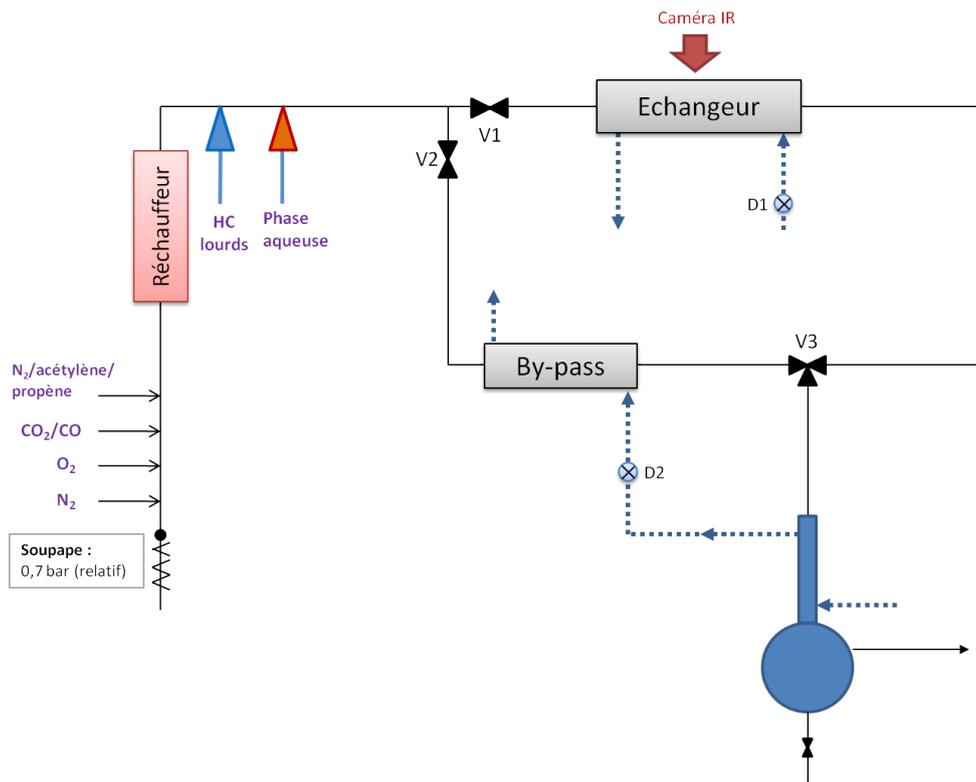


FIGURE 3.1.1 – Schéma simplifié du montage expérimental



FIGURE 3.1.2 – Photo des parties « alimentation » et « chauffage » du montage expérimental

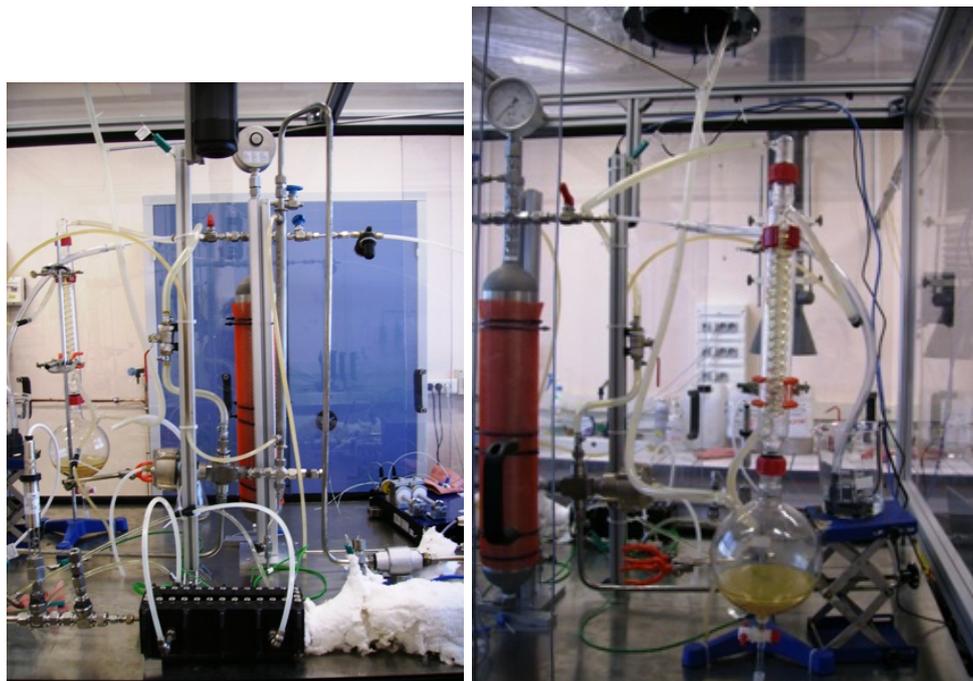


FIGURE 3.1.3 – Photo de l'échangeur, du by-pass (à gauche) et du condenseur (à droite)

## 3.2 Cahier des charges

Le dispositif mis au point a pour but de créer dans l'échangeur les dépôts se formant dans les boucles EGR. Il est donc nécessaire d'être dans des conditions similaires aux conditions moteur. (cf. 3.2.1).

	Conditions moteur	Conditions expérimentales
$Q_{m,gaz}(g/s)$ EGR	1 à 12 (pouvant aller jusqu'à 25)	0,1 à 3 (dans un tube)
$T_{gaz,entrée-ech}$ (°C)	250 à 650	250 à 450
$T_{gaz,sortie-ech}$ (°C)	100 à 150	60-80
$T_{eau,entrée-ech}$ (°C)	jusqu'à 100	de 15 à 80
$\Delta t_{eau}$ entre entrée et sortie	faible	quelques degrés
$Q_{eau}$ (L/min)	fort	1,6 (cryothermostat) ou 4,7 (robinet)

TABLE 3.2.1 – Cahier des charges de l'expérimentation

Tout d'abord, une pré-étude a été nécessaire pour déterminer les débits massiques circulant dans notre montage expérimental. Nous souhaitons avoir dans notre tube des vitesses de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans les boucles EGR [37, 4]. Les débits massiques en entrée de la boucle EGR varient généralement entre 1 et 5 g/s mais peuvent monter parfois jusqu'à 25 g/s. Différentes géométries d'échangeur ayant des nombres et des sections de tubes différents ont été prises en compte pour estimer les vitesses que l'on peut avoir dans la boucle EGR. Voici une exemple de géométrie rectangulaire d'échangeur. Nous calculons ensuite les débits massiques qui correspondent à notre géométrie d'échangeur (rectangle de 5mm x 15mm) à partir des débits EGR de 1, 5 et 25 g/s. Le tableau 3.2.1 montre l'exemple des calculs effectués à un débit EGR de 1g/s. Pour des raisons techniques, nous nous sommes limités à une gamme de débit allant de 0,1 à 3g/s. Nos régulateurs de débit peuvent ainsi fonctionner sur la gamme complète. Une gamme trop large de débit aurait nécessité plusieurs régulateurs par produits.

Débit massique EGR (g/s)	Nombre de tubes				Diamètre du tube (mm)			Vitesse (m/s)	Qm manip (g/s)
	9	15	20	30	4	6	10		
1	x				x			7,4	0,66
	x					x		3,3	0,29
	x						x	1,2	0,11
		x			x			4,4	0,40
		x				x		2,0	0,18
		x					x	0,7	0,06
			x		x			3,3	0,30
			x			x		1,5	0,13
			x				x	0,5	0,05
				x	x			2,2	0,20
				x		x		3,3	0,29
				x			x	1,2	0,11

FIGURE 3.2.1 – Calcul de la gamme de débit massique de notre expérimentation pour un débit massique EGR de 1 g/s

La température en entrée d'échangeur EGR varie entre 250°C à 650°C dans un moteur Diesel. En concertation avec PSA Peugeot Citroën, nous nous limitons à une plage de température allant de 250°C à 450°C. Cette gamme de température doit à priori permettre de mettre en évidence l'influence de la température des gaz sur la formation du dépôt. En outre elle permet de rester à un coût « raisonnable » pour la partie chauffe et de préserver l'intégrité de l'ensemble du système.

En conditions moteur et selon le type de la boucle EGR, l'eau de refroidissement est généralement introduite à une température moyenne de 50°C ou 90°C (selon le type de boucle EGR). Lors de nos essais, nous travaillons dans une gamme de température allant de 25 à 80°C. L'utilisation d'une eau de refroidissement à 25°C permet notamment de considérer les situations où la température ambiante est très basse (e.g. l'hiver ou lors des phases de démarrage du moteur), et surtout, de favoriser le phénomène d'encrassement pour avoir, in fine, une quantité suffisante de dépôt (pour les analyses chimiques subséquentes) lors des premiers essais d'encrassement devant notamment servir à valider notre montage.

Afin de faciliter l'étude, un mélange représentatif des gaz d'échappement est utilisé (cf. 3.2.2). Il a été choisi par PSA Peugeot Citroën sur la base d'études internes sur les gaz d'échappement.

Nous retrouvons l'azote ( $N_2$ ) en gaz majoritaire, ainsi que de l'oxygène ( $O_2$ ), du monoxyde et du dioxyde de carbone ( $CO$  et  $CO_2$ ), de l'eau ( $H_2O$ ) et du trioxyde de soufre ( $SO_3$ ). (cf. tableau 3.2.2). Six hydrocarbures sont choisis pour représenter un ensemble d'hydrocarbures ayant des longueurs de chaînes du même ordre de grandeur, comme on peut le voir sur la figure 3.2.2. Cet exemple ne correspond pas au choix fait pour notre installation, mais illustre bien la démarche adoptée. Les six hydrocarbures utilisés sont l'acétylène, le propène et le dodécène (alcènes), le N-hexadécane (alcane), le méthylnaphtalène (naphtalène) et un ester de méthyle d'huile végétale (EMHV, représentatif des biocarburants).

### 3.3 Mise aux normes de sécurité de la salle d'expérimentation

La salle d'expérimentation se situe sur le site de l'ENSCP. Cet établissement étant triplement certifié (OHSAS 18001, ISO 9001, ISO 14001), un cahier des charges nous a été imposé par le service HSE pour être en accord avec la législation et donc un certain nombre de travaux ont été nécessaires avant de pouvoir monter le banc expérimental.

Tout d'abord, le dispositif fonctionne à des débits de gaz assez conséquents (quelques  $m^3/h$ ) et ces gaz doivent être évacués à l'extérieur du bâtiment. Il a donc été indispensable d'installer le banc expérimental

### 3.3. MISE AUX NORMES DE SÉCURITÉ DE LA SALLE D'EXPÉRIMENTATION

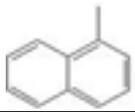
Produit	Formule chimique	Composition molaire	Composition massique
Azote	N <sub>2</sub>	0,766698	0,737837
Oxygène	O <sub>2</sub>	0,120000	0,131980
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	0,060000	0,090737
Eau	H <sub>2</sub> O	0,050000	0,030933
Monoxyde de carbone	CO	0,001500	0,001444
Trioxyde de soufre	SO <sub>3</sub>	0,000002	0,000006
Propène / Propylène	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	0,000800	0,001155
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,000200	0,000179
N-hexadécane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> /CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	0,000200	0,001557
1-méthylnaphtalène	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> 	0,000200	0,000977
1-dodécène	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> /CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHCH <sub>2</sub>	0,000200	0,001155
Ester de méthyle	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOCH <sub>3</sub> (n=14-16)	0,000200	0,002042

TABLE 3.2.2 – Formules chimiques des différents produits et composition chimique (molaire et massique) du mélange représentatif des gaz d'échappement

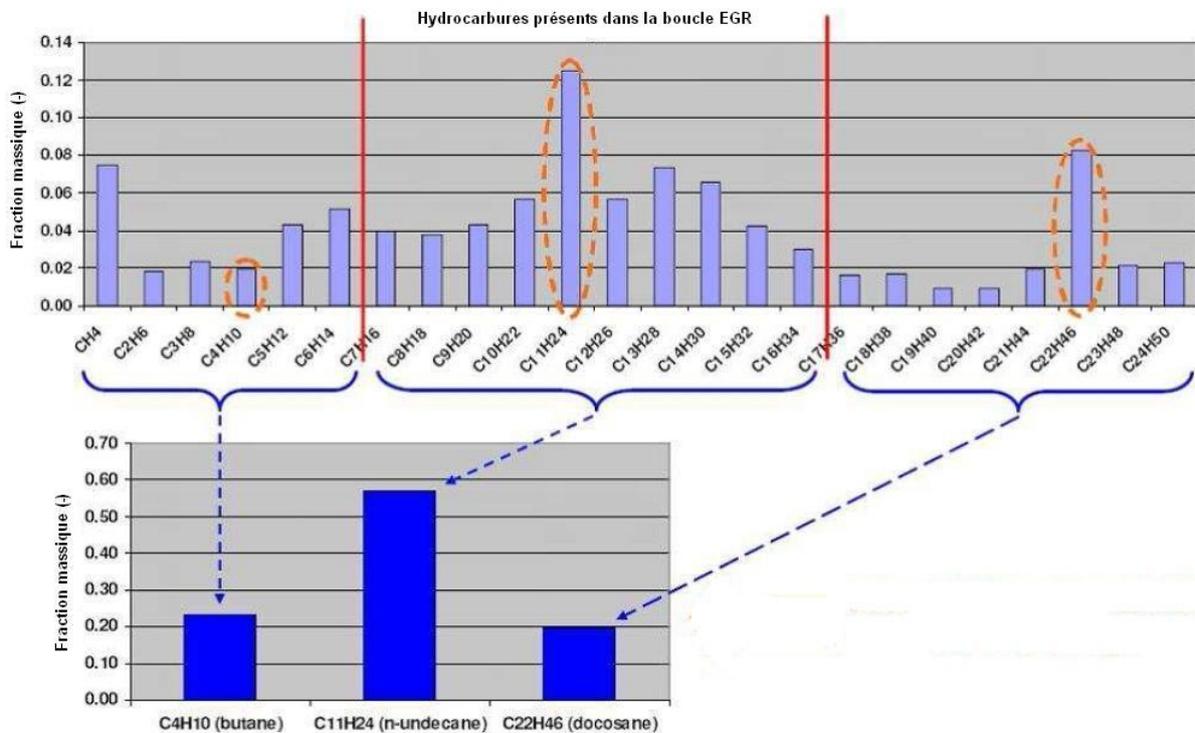


FIGURE 3.2.2 – Exemple d'hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement en sortie moteur

sur un châssis "semi fermé" relié à une extraction. Le châssis a ainsi deux espaces ouverts permettant l'arrivée d'air et une évacuation par le dessus par laquelle sont aspirés l'air et les gaz. Un nouveau moteur de  $900 \text{ m}^3/\text{h}$  a été mis en place. Ce débit permet de renouveler l'air dans l'enceinte suffisamment rapidement pour respecter les conditions de sécurité en cas de fuite d'un gaz dangereux comme le monoxyde de carbone ou l'azote ( $V > 0,5 \text{ m/s}$ ). Un détecteur d'oxygène relié à une alarme a été installé afin de contrôler le taux d'oxygène en cas d'arrêt de la ventilation ou d'une fuite importante d'azote. Pour les mêmes raisons, la présence de monoxyde de carbone (CO) dans la composition de nos gaz impose pour des raisons de sécurité un détecteur de CO dans la salle. Par ailleurs, nous devons stocker les bouteilles de mélange de gaz (« azote/acétylène/propylène » et «  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ») à l'extérieur du bâtiment. De gros travaux ont été entrepris par la société Air Liquide pour entreposer ces bouteilles dans un local sécurisé au rez-de chaussée du bâtiment et amener les gaz jusque dans la salle située au second étage. Le dernier point de sécurité concerne l'environnement direct du banc expérimental. La préparation des solutions doit s'effectuer sous extraction d'air, vue la nature des produits utilisés (lourds organiques) et l'utilisation de produits plus volatils lors de la phase de nettoyage de l'échangeur (acétone). Ainsi un boa a été installé au dessus de la paillasse de préparation par le service technique de l'ENSCBP. Enfin, le service technique de l'ENSCBP est dû intervenir dans la salle pour porter l'ampérage disponible à 32 ampères afin de faire face à la forte consommation électrique du dispositif expérimental.

Au cours de la thèse, il a fallu coordonner les travaux avec le personnel de l'ENSCBP, Air Liquide et d'autres prestataires. Des retards dans l'installation du matériel par Air Liquide ont entraîné un délai supplémentaire dans la mise en route de l'expérimentation.

### 3.4 Alimentation du banc



FIGURE 3.4.1 – Photo de la partie alimentation : l'injection des gaz (à gauche) et des liquides (à droite)

#### 3.4.1 Les gaz

Le gaz vecteur de notre dispositif est l'azote qui représente plus de 75% (en mole) du mélange. Trois gaz ou mélanges de gaz viennent s'insérer sur le circuit principal : l'oxygène, les mélanges azote/propylène/acétylène et  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . L'azote et l'oxygène proviennent du réseau de gaz de l'établissement, l'ENSCBP, où est installé le montage expérimental. Les deux bouteilles de mélange sont déportés à l'extérieur du bâtiment. Une première bouteille contient 95% de  $\text{CO}_2$  et 5% de CO. Ces deux produits sont donc toujours injectés

ensemble. L'acétylène et le propylène sont eux aussi introduits simultanément. Il a été choisi de diluer ces deux produits dans de l'azote, gaz majoritaire de notre mélange expérimental, dans des proportions telles que ce mélange ne soit pas dangereux (1,6% de propène et 0,4% d'acétylène). En effet ces deux produits sont inflammables. La quantité d'azote injectée via le mélange « azote/acétylène/propène » est faible par rapport à la quantité globale d'azote nécessaire.

Les débits de ces quatre arrivées de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débits massique à effet thermique Bronkhorst<sup>®</sup> (type EL-FLOW) commandés via le logiciel de pilotage réalisé sous LabVIEW<sup>®</sup> et utilisant les pilotes FlowDDE fournis par Bronkhorst<sup>®</sup> (cf. figure 3.4.2). Les gammes maximales de débit sont de 150 nl/min pour l'azote, de 20 nl/min pour l'oxygène et le mélange « azote-acétylène-propylène » et de 7 NL/min pour le mélange « CO<sub>2</sub>/CO ».

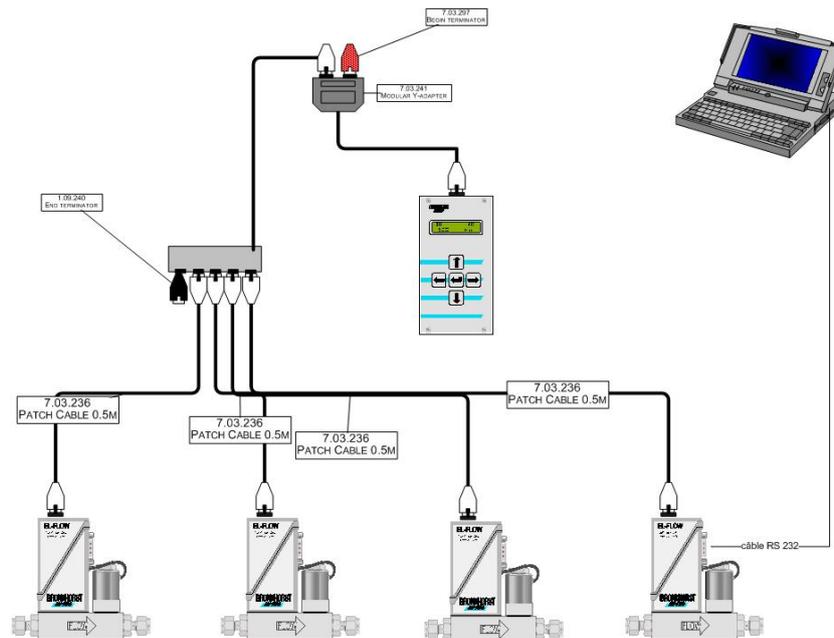


FIGURE 3.4.2 – Schéma des branchements des régulateurs de débits massiques Bronkhorst<sup>®</sup> (documentation Bronkhorst<sup>®</sup>)

Une soupape de sécurité est installée, pour des raisons de sécurité, au niveau de l'alimentation au cas où la pression relative dans le circuit dépasserait 0,7 bar. Dans ce cas là, elle se déclenche et le surplus de gaz est évacué directement au niveau de l'extraction d'air.

### 3.4.2 Les liquides

Deux phases liquides sont injectées entre le réchauffeur (système de chauffage) et l'échangeur (cf. fig. 3.1.1) :

1. La phase organique est composée de quatre hydrocarbures liquides à température ambiante : le n-hexadécane, le 1-dodécène, le 1-méthyl-naphtalène et l'ester de méthyle d'huile végétale (EMHV). Ils sont injectés dans le circuit à l'aide d'un pousse-seringue Nemesys<sup>®</sup>. Ces produits sont en faible proportion par rapport aux gaz, donc ils n'entraînent pas de baisse significative de la température des gaz chauffés en amont. Le pousse-seringue Nemesys<sup>®</sup> a l'avantage de donner un débit très régulier (écart de l'ordre de 3% par rapport à la consigne sur toute la gamme). Le pousse-seringue peut fonctionner de 1,362  $\mu\text{L}/\text{min}$  à 316,444 mL/min en utilisant les seringues de 50 mL (engrenage 14,1 et longueur 60 mm)

2. La phase aqueuse est composée d'acide sulfurique fortement dilué afin d'apporter l'eau et le trioxyde de soufre présents dans les gaz d'échappement.

Nous détaillons la préparation de ces deux solutions :

- La phase aqueuse est une solution d'acide sulfurique diluée de concentration  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2,22 \text{ mol/L}$ . On remplit une fiole jaugée de 2L au 3/4 environ d'eau distillée. Ensuite, 4,5 mL d'une solution sulfurique à 1 mol/L est ajouté. Il faut toujours mettre l'acide dans l'eau et non l'inverse! On complète la fiole jusqu'au trait de jauge et on mélange.
- Pour une expérience à 1g/s, on prépare environ 200mL de solution organique dans un erlen meyer. Les volumes de chaque produit à prélever avec des pipettes graduées sont indiqués dans le tableau 3.4.1. Dans le cas d'un plan d'expérience chimique, on prélève uniquement les produits présents et le débit total des hydrocarbures est ajusté (cf. chapitre 3 et annexe D).

Produit	Volume (mL)
N-hexadécane	58
1-Dodécène	43,9
1-méthyl-naphtalène	27,5
Ester méthylique	70,7

Table 3.4.1: Volumes à prélever pour préparer la phase organique (200mL environ) dans le cas d'un mélange complet

## 3.5 Le chauffage

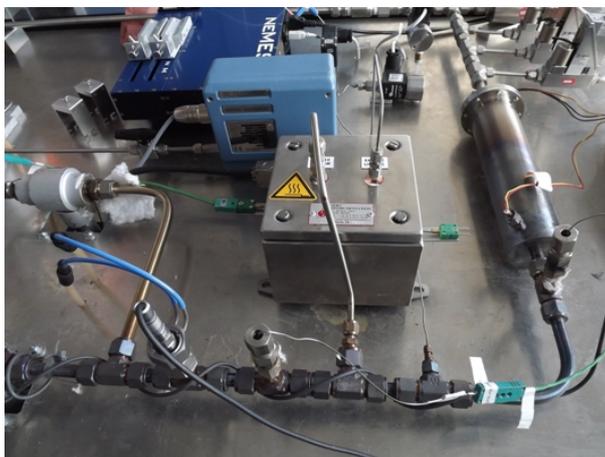


FIGURE 3.5.1 – Photo des différents éléments de chauffage (réchauffeur, système de vaporisation et fil chauffant) sans l'isolant thermique

### 3.5.1 Le réchauffeur

Le réchauffeur StarFlow CHJT-JT-3000-KXKM de OMICRON Technologies est la première étape du chauffage. Il permet de chauffer le mélange de gaz avant l'injection des liquides. Il est contrôlé par un régulateur de température PID de type RKC D100 associé à un thermocouple placé en sortie du réchauffeur. Il a une puissance de 3000W qui permet d'avoir sans trop de difficultés 450°C en entrée d'échangeur en imposant 590°C en sortie de réchauffeur (cf. tableau D.1.1 dans l'annexe D). L'étage de puissance est constitué par un relais statique (OMRON 20A).

### 3.5. LE CHAUFFAGE

La montée en température du système est rapide par rapport aux autres réchauffeurs moins puissants que nous avons testés. Cependant, pour des raisons de sécurité, nous préférons effectuer une chauffe par paliers (cf. figure 3.5.3). Le régulateur est réglé de telle sorte qu'il dépasse « un peu » la température de consigne (overshot) avant de se stabiliser. Cela permet d'atteindre la température souhaitée (consigne) plus rapidement. La température de consigne est choisie afin d'obtenir la température souhaitée en amont d'échangeur T amont ech. (cf. tableau D.1.1 dans l'annexe D). Le thermocouple en sortie de réchauffeur (T out réchauffeur) indique la température en sortie de réchauffeur et permet sa régulation. Le thermocouple placé après l'injection des liquides (T out inj.) permet de contrôler si on n'a pas une trop forte variation de température lorsque les produits sont introduits. Le schéma 3.5.2 indique la position des thermocouples dans la partie en amont de l'échangeur.

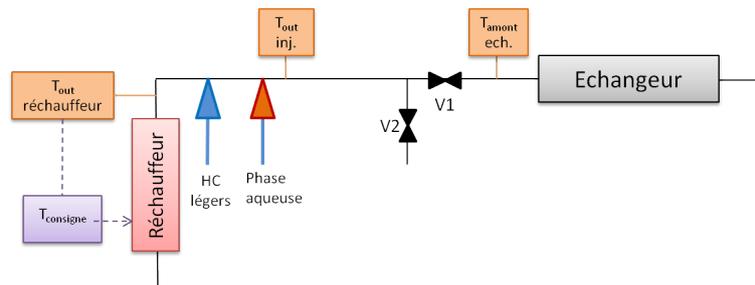


FIGURE 3.5.2 – Positionnement des thermocouples entre le réchauffeur et l'amont de l'échangeur

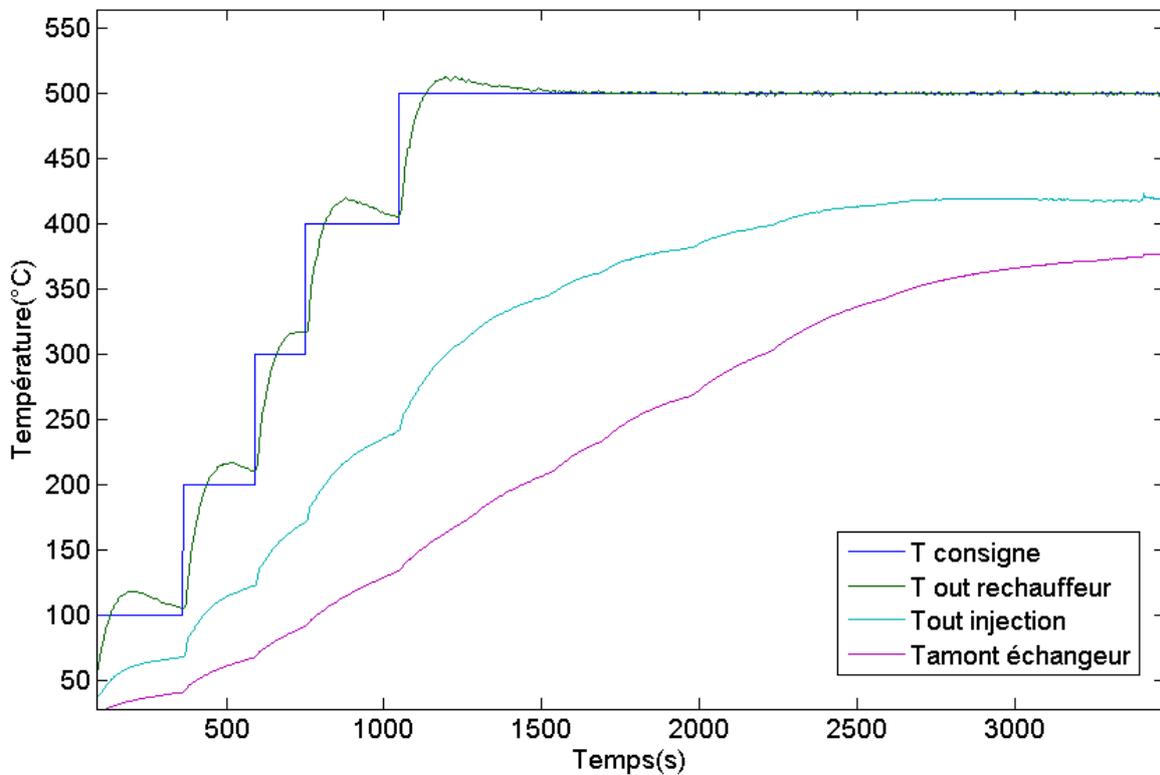


FIGURE 3.5.3 – Mise en chauffe du système avec le réchauffeur de 3000W à un débit de 1g/s

### 3.5.2 Le système de vaporisation

Dans un premier temps, une bougie de préchauffage de moteur Diesel, associée à une pompe, a été utilisée comme système de vaporisation. Elle sert habituellement à injecter des hydrocarbures chez PSA Peugeot Citroën, alors que dans ce banc expérimental elle vaporise l'eau avant de l'injecter dans le mélange de gaz. Le fonctionnement précis de ce vaporisateur a été étudié (cf. Annexe E). Nous avons pu remarquer que ce système n'était pas suffisamment puissant pour chauffer l'eau aux forts débits. A l'opposé, la puissance délivrée était trop forte aux faibles débits, ce qui demandait un ajustement de la puissance en fonction du débit de l'eau. De plus, l'injection n'était pas stable (défaut de régulation du système bougie + pompe). Par conséquent la température mesurée au niveau de l'injection était fortement bruitée. Pour ses différentes raisons, il semblait nécessaire d'envisager de nouvelles solutions pour l'injection de la vapeur d'eau dans le circuit.

Un nouveau système de vaporisation conçu en partie par Serv'Instrumentation<sup>®</sup> a donc été installé. Il permet de réguler le débit de vapeur d'eau sans avoir de bruit lié au fonctionnement de la pompe et du système de bougie de préchauffage (ancien système). Des courbes de températures des deux systèmes dans les mêmes conditions opératoires sont présentées sur la figure 3.5.4.

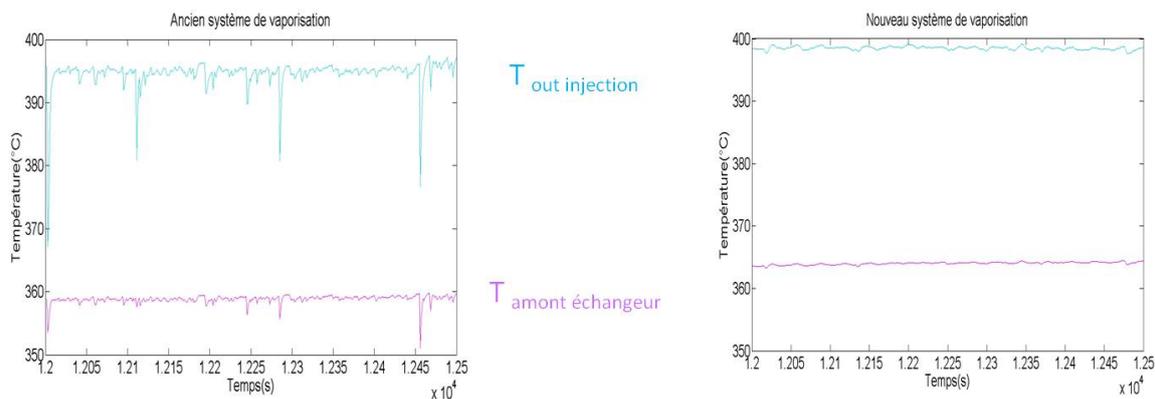


FIGURE 3.5.4 – Comparaison entre les deux systèmes de vaporisation

Ce système comprend trois modules M1, M2 et M3 (cf. figure 3.5.5) :

1. Alimentation de la phase aqueuse liquide (M1) : La phase aqueuse (eau + acide sulfurique) est introduite dans un cylindre où elle est mise sous pression avec de l'air comprimé. La pression imposée est de 4 bar environ.
2. Régulateur de débit massique thermique liquide BROOKS<sup>®</sup> type FLOMEGA 5882 (M2). Un régulateur numérique West 6100 nous permet d'ajuster notre débit d'eau jusqu'à 400 g/h et à une précision de 0,5% de la pleine échelle (cf. figure 3.5.6).
3. Évaporateur SI 14 CC de SERV' INSTRUMENTATION<sup>®</sup> (M3) : ce système permet d'obtenir de la vapeur d'eau à partir de la phase aqueuse liquide sans devoir utiliser un gaz porteur. La vapeur est produite à une température maximale de 250°C. Un régulateur de température WEST 6100 permet un contrôle de la température à  $\pm 1^\circ\text{C}$  (cf. figure 3.5.6).

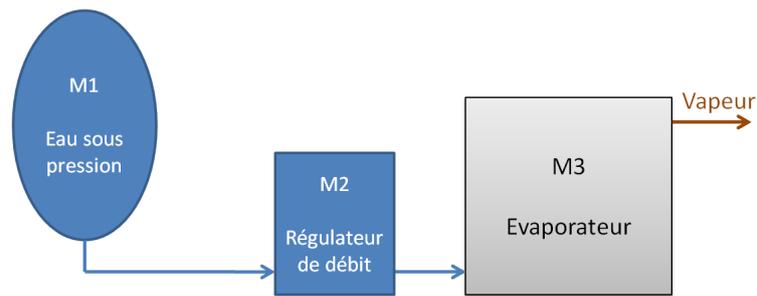


FIGURE 3.5.5 – Système de vaporisation



FIGURE 3.5.6 – Photo du vaporisateur (à gauche) et les régulateurs WEST (à droite)

### 3.5.3 Dispositif de compensation des pertes thermiques

Des pertes thermiques se produisent le long du circuit, du réchauffeur jusqu'à l'échangeur. L'installation d'un fil chauffant bobiné autour des tubes et des vannes ainsi qu'un isolant thermique entourant le circuit permet de diminuer les pertes de chaleur grâce à une ambiance thermique plus chaude autour du dispositif. Cela favorise le contrôle de la température à l'entrée de l'échangeur. La figure 3.5.3 présente les températures à différents points du circuit lors de la mise en chauffe de l'expérience. On note que malgré la compensation de pertes thermiques mise en oeuvre, environ  $125^{\circ}\text{C}$  sont perdus entre le réchauffeur ( $T_{\text{out}} \text{ réchauffeur}$ ) et l'échangeur ( $T_{\text{amont}} \text{ échangeur}$ ).

### 3.6 L'échangeur

L'échangeur fonctionne à contre-courant. Le mélange de gaz entre dans l'échangeur à une température fixée entre 250 à 450°C (cf. tableau 3.2.1). Il est refroidi par de l'eau. Le circuit de refroidissement est détaillé plus précisément dans la section 3.6.1.

L'échangeur de notre dispositif a été défini et conçu pour respecter trois types de contraintes spécifiques à l'expérimentation :

1. Avec l'idée de mieux comprendre la formation et l'évolution (spatio-temporelles) du dépôt, on se propose de suivre avec une caméra IR placée au dessus de l'échangeur (cf. figure 3.6.1) le champ de température sur une des faces de l'échangeur refroidie par l'air ambiant (cf. 3.6.2). Des premiers tests nous font penser qu'il est possible de suivre l'apparition et l'évolution du dépôt (qui joue le rôle d'une résistance thermique supplémentaire) via les variations du champ de température à la surface de l'échangeur (cf. annexe F). La richesse de l'information potentiellement accessible par l'utilisation d'une caméra IR (accès à « l'hétérogénéité » du dépôt...) peut aussi représenter un autre avantage d'un montage académique tel que le nôtre par rapport à des essais faits sur un moteur Diesel. L'exploitation des données thermiques de surface sera notamment largement abordée au chapitre 5.
2. Pouvoir démonter l'échangeur afin d'observer et analyser les dépôts sans les abîmer. Il s'agit aussi de pouvoir nettoyer l'échangeur pour le réutiliser pour d'autres essais (en remplaçant un minimum de pièces).
3. Les deux aspects précédents imposent une contrainte supplémentaire d'étanchéité, liée à la complexité de la conception de l'échangeur et à l'utilisation de gaz dangereux tel que le CO. Nous devons nous assurer qu'il n'y avait pas de fuite au niveau de l'échangeur.

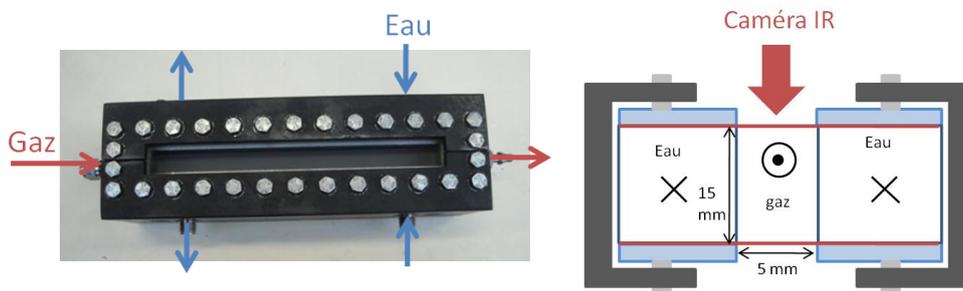


FIGURE 3.6.1 – Échangeur à contre courant : photo de la surface de l'échangeur (à gauche), schéma en coupe (à droite)

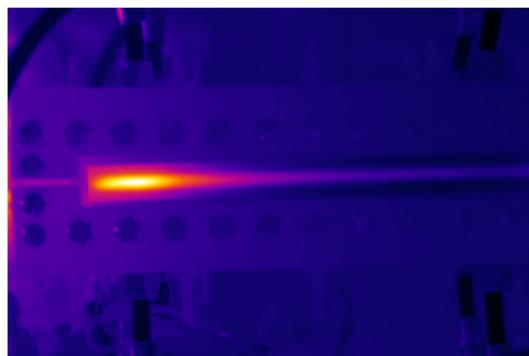


FIGURE 3.6.2 – Champs de température en surface de l'échangeur pris par caméra IR

### 3.6. L'ÉCHANGEUR

Un diamètre hydraulique de tube de 7,5 mm ( $d_h = \frac{4A}{P}$  ; avec l'aire A et le périmètre P) a été choisi en pour être conforme avec l'étude de pré dimensionnement. Nous avons ensuite défini, en accord avec PSA Peugeot Citroën, la géométrie de la section du tube. Les quatre côtés du tube de section rectangulaire où circule le mélange de gaz chaud sont refroidis. Les deux côtés (verticaux) sont refroidis par de l'eau circulant à contre-courant et mesurent 15 mm. Les deux faces horizontales, de 5 mm de largeur, sont quant à elles refroidies par l'air ambiant renouvelé par l'extraction d'air (cf. figure 3.6.1). Cette configuration a l'avantage d'être symétrique, ce qui permet des simplifications lors de la simulation de l'écoulement (cf. figure ).

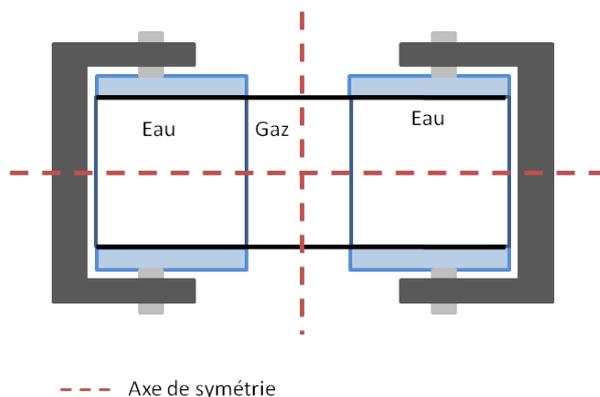


FIGURE 3.6.3 – Axes de symétrie de la section de l'échangeur

Plusieurs prototypes d'échangeurs ont été fabriqués et testés avant d'aboutir à la version finale (les étapes de la conception sont détaillées dans l'annexe G). Le premier échangeur a été dimensionné à partir du modèle 1D présenté dans la section 5.2.2 du chapitre 5. Cette version n'était pas étanche ce qui nous a mené à fabriquer un deuxième prototype. Lors de ces premiers essais, la température des gaz en sortie d'échangeur était d'environ 45°C alors que le cahier des charges demandait une température entre 100°C et 150°C. Ce sur-dimensionnement est lié à l'approximation de certains coefficients d'échange et à la difficulté de prendre en compte l'effet capacitif de la masse de métal formant l'échangeur. Ces aspects sont détaillés dans le chapitre 5.

Ces premiers résultats expérimentaux ont ainsi mené à la conception d'un troisième prototype. Sa longueur a été diminuée par deux afin d'essayer d'obtenir une température comprise entre 100 et 150°C en sortie d'échangeur. Ce nouvel échangeur mesure donc 20 cm de long (cf. figure 3.6.4).

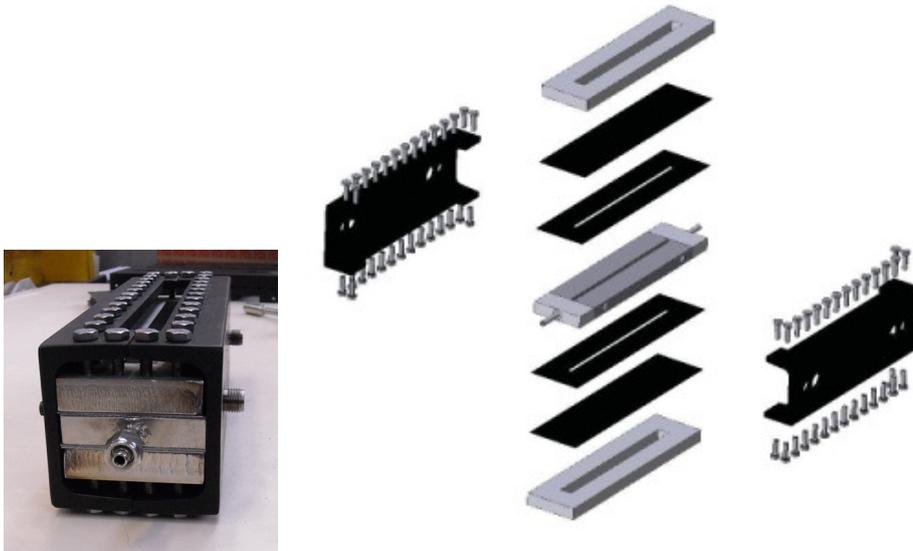


FIGURE 3.6.4 – Prototype 3 : vue de face (à gauche) et vue éclatée (à droite)

### 3.6.1 Circuit de refroidissement

Dans sa conception initiale, notre montage expérimental incluait un dispositif de refroidissement de l'échangeur avec de l'eau perdue, directement prise sur le robinet et évacuée sous le châssis par une « bouche » prévue à cet effet. Les premiers essais d'encrassement ont d'ailleurs été faits dans cette configuration. L'eau était ainsi initialement injectée à un débit d'environ 4,7 L/min et à une température variant entre 15 et 20°C en fonction de la période de l'année et du moment de la journée. A ce débit, la mesure des températures de l'eau de refroidissement entre l'entrée et la sortie d'échangeur a toujours donnée une différence inférieure à un degré.

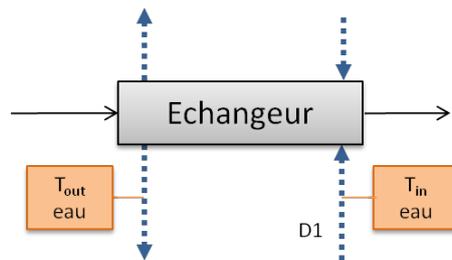


FIGURE 3.6.5 – Schéma de l'échangeur

Les premières expériences ont eu lieu en eau perdue pour refroidir l'échangeur. L'eau est injectée à un débit d'environ 4,7 L/min à une température variant entre 15 et 20°C. A ce débit, la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie d'échangeur est inférieure à un degré.

Un cryothermostat avec un système de refroidissement à l'air ECO SILVER RE415S (LAUDA) a ensuite été installé pour des raisons d'économie d'eau et pour pouvoir faire des tests avec des températures d'eau plus élevées.

Un test avec la température maximum de mélange de gaz en entrée d'échangeur de 450°C (cf. Tab. 3.2.1) et une consigne d'eau de refroidissement à 20°C a montré que le cryothermostat n'arrivait pas à maintenir une telle consigne (20°C) au niveau du thermocouple  $T_{in,eau}$  (cf. figure 3.6.5). Le système de refroidissement du cryothermostat n'est donc pas toujours assez efficace, en particulier quand l'air ambiant de la salle est trop chaud (été). Un échangeur avec de l'eau (du réseau) en contre-courant a été ajouté entre la sortie « eau » de l'échangeur et l'entrée du cryothermostat pour les essais d'encrassement avec une température de gaz en entrée d'échangeur de 450°C . De plus, il a été décidé de choisir une température minimale de 25°C pour l'eau de refroidissement (cf. Tab. 3.2.1) afin d'avoir une température stable quelque soit les conditions expérimentales. La consigne maximale pour l'eau de refroidissement est de 80°C. Notons ici que pour atteindre une consigne de température de refroidissement supérieure, il faudrait utiliser un autre liquide de refroidissement tel que de l'huile de silicone.

## 3.7 Éléments complémentaires

Le « by-pass » et le condenseur (cf. figure 3.7.1) ont un rôle essentiel du point de vue du respect des normes environnementales et de sécurité en vigueur à l'ENSCBP (rejet de gaz « propres » et à une température proche de l'ambient dans les circuits d'évacuation prévus à cet effet).

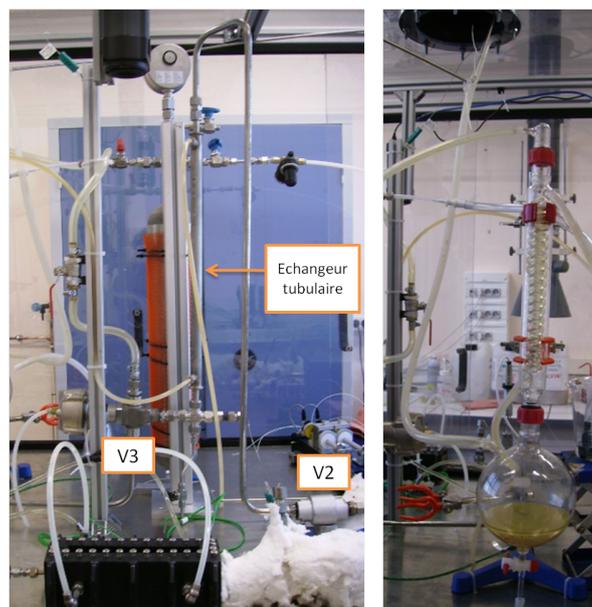


FIGURE 3.7.1 – Photo du « by-pass » (à gauche) et du condenseur (à droite)

### 3.7.1 Le « by-pass »

Le by-pass (cf. Fig. 3.7.2) est composé de deux vannes (V2 et V3), dont une (V2) conçue pour fonctionner aux hautes températures, et d'un échangeur tubulaire avec de l'eau à contre-courant comme liquide de refroidissement. Ce circuit se situe « en parallèle » de celui de l'échangeur. Le by-pass est utilisé au démarrage de l'expérimentation pour pré-chauffer les gaz et lors des étapes d'arrêt faisant partie de chaque essai d'encrassement (cf. Sect. 3.9). A chaque fois que le by-pass est utilisé, l'échangeur tubulaire sert à refroidir les gaz puisque l'ENSCBP impose de rejeter les gaz dans la veine d'extraction à une température proche de l'ambient.

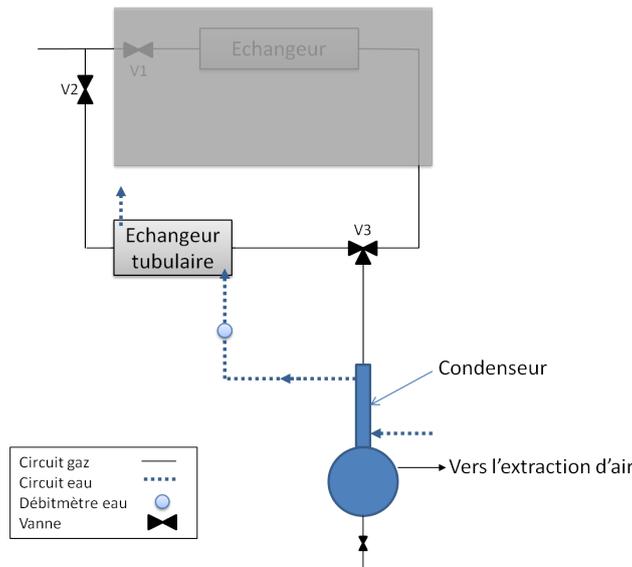


FIGURE 3.7.2 – Le circuit est formé par le « by-pass » et le condenseur

### 3.7.2 Le condenseur

Le condenseur (cf. figure 3.7.2) est un système complémentaire de refroidissement des gaz, que ces derniers aient circulé dans l'échangeur EGR (circuit principal) ou dans le by-pass. Il refroidit bien entendu les gaz mais condense également les liquides (eau et hydrocarbures) du mélange. L'utilisation de ce condenseur nous a été demandé par l'ENSCBP dont les normes de sécurité imposent de ne pas rejeter de produits toxiques ou corrosifs (acide) dans le système d'extraction.

## 3.8 Système de contrôle commande

Notre dispositif expérimental est complètement instrumenté. Son fonctionnement est piloté via une interface LabVIEW qui permet de contrôler et commander l'ensemble du montage et d'avoir une vision globale des mesures effectuées, des conditions imposées (par exemple température de consigne ou débits) et de l'état des vannes (ouvert/fermé).

### 3.8.1 Instrumentation du montage expérimental

Le dispositif comporte un certain nombre d'éléments permettant la mesure (cf. Fig. 3.8.1) :

- des capteurs de température de type K à différents points des circuits "gaz" et "eau" de refroidissement,
- un capteur de pression Kistler<sup>®</sup> (P1 ; Fig. 3.8.1) avec un adaptateur refroidi pour tenir aux hautes températures en amont de l'échangeur
- un capteur de pression Keller<sup>®</sup> en sortie d'échangeur (pour  $T < 250^{\circ}\text{C}$ ) (P2 ; 3.8.1).

On rappelle que le thermocouple  $T_{amont\ ech.}$ , placé en amont de l'échangeur, sert à réguler la température du mélange de gaz en entrée d'échangeur. L'information fournie par ce thermocouple est capitale, car c'est cette mesure qui nous permet de vérifier que l'expérience a bien lieu dans les conditions opératoires souhaitées (cf. Sect. 3.2).

### 3.8. SYSTÈME DE CONTRÔLE COMMANDE

Les capteurs de pression permettent quant à eux de détecter une éventuelle trop forte montée de la pression dans le système. Si ceci se produit, une soupape de sécurité se déclenche (cf. paragraphe 3.4.1).

La caméra Infra-Rouge (IR) placée au-dessus de l'échangeur sert à mesurer les gradients de température en surface.

Les débitmètres (D1 à D3) ont été placés sur les circuits d'eau de refroidissement de l'échangeur, du by-pass et de l'adaptateur placé sur le capteur de pression P1. Cela nous permet de vérifier si l'eau circule dans chacun des circuits.

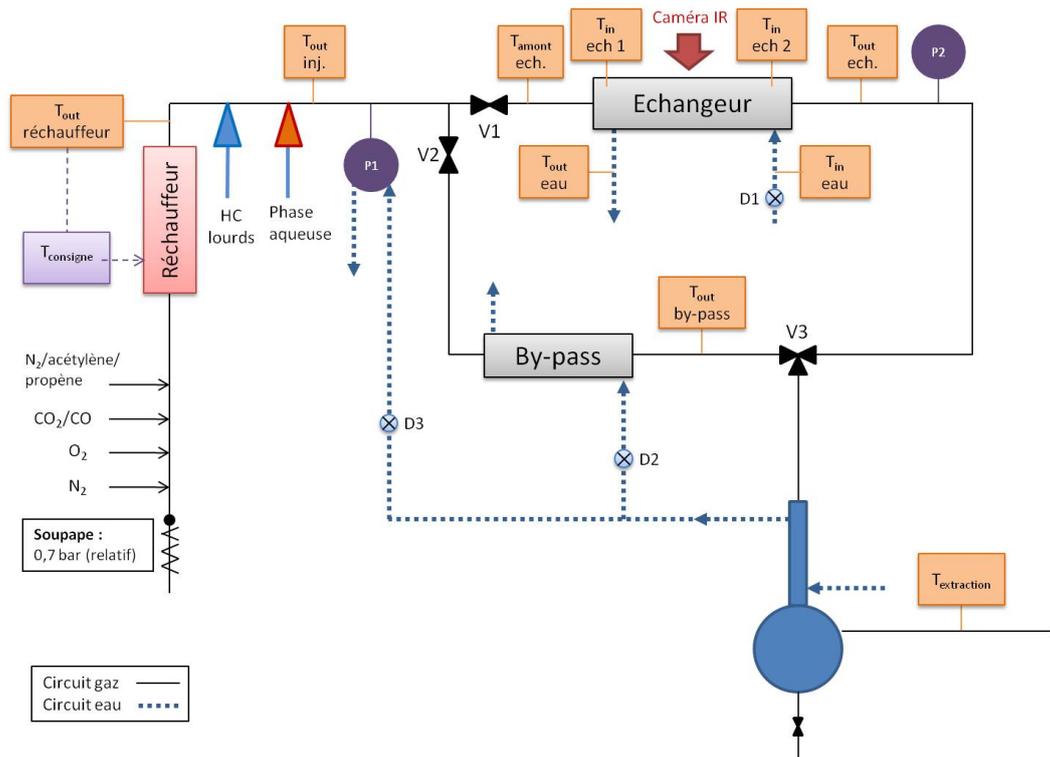


FIGURE 3.8.1 – Instrumentation du montage expérimental

#### 3.8.2 Supervision

Le système de contrôle commande est composé de plusieurs éléments : la centrale d'acquisition, les interfaces de communication et l'Interface Homme Machine (IHM) réalisé sous LabVIEW®.

La centrale d'acquisition est reliée en USB à l'ordinateur. Il s'agit d'un châssis cDAQ NI 9178 (cf.figure 3.8.2) pouvant recevoir jusqu'à 8 types de modules d'entrée/sortie NI DAQ. Nous disposons de trois modules NI 9211 permettant l'acquisition des températures (4 voies par module), un module d'entrée analogique NI 9201 mesurant les tensions en sortie des débitmètres d'eau et des capteurs de pression (8 voies) et un module à relais électromécaniques NI cRIO-9481 pilotant l'ouverture/fermeture des différentes vannes (4 voies).

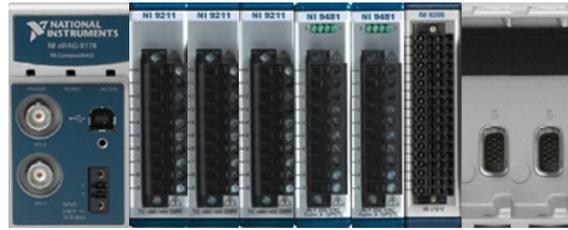


FIGURE 3.8.2 – Châssis CompactDAQ NI9178

Un convertisseur USB/RS485 assure la communication entre le logiciel et le régulateur de température RKC D100 du réchauffeur. Si les débits de gaz sont nuls il ajuste automatiquement la consigne de ce dernier à 0°C afin d'éviter de détruire le réchauffeur.

Un convertisseur USB/RS232 permet de piloter les débitmètres Bronkhorst®.

Le pilotage du montage se fait à l'aide du logiciel LabVIEW®. Grâce à ce logiciel de pilotage, l'utilisateur contrôle et commande via une Interface Homme Machine comportant trois onglets : synoptique, graphique, configuration.

Le synoptique est une représentation simplifiée du montage qui se veut très intuitive afin de permettre à d'autres utilisateurs (cf. figure 3.8.3) d'utiliser ce montage. Sur cet onglet on peut visualiser les températures, les pressions et les débits décrits dans la Sect. 3.8.1. En bas à gauche, les consignes de débits de gaz sont à indiquer manuellement. Il en est de même pour la température de consigne du réchauffeur. Les électrovannes (EV) à 2 et 3 voies placées en divers points du montage (cf. Figs C.0.1 et 3.8.1) sont actionnables via l'interface LabVIEW® en cliquant sur les boutons en bas à droite du synoptique (Fig. 3.8.3). Par exemple, les trois vannes pneumatiques (couplées) V1, V2 et V3 (Fig. 3.8.1) sont commandées par le bouton « EV pneumatique » sur le synoptique. Si ce bouton est actionné les trois vannes ont des positions respectives (ouverte ou fermée) telles qu'on passe dans le circuit principal de l'échangeur. Si le bouton n'est pas actionné, c'est le circuit du « by-pass » qui est utilisé. Lorsqu'une vanne est en position ouverte, le bouton vert situé près de cette vanne sur le synoptique est allumé. Cela permet de savoir où les fluides (gaz et eau) circulent dans le dispositif.

Lorsqu'aucun gaz ne circule, un signal d'alarme apparaît et clignote sur le synoptique.

Dans l'onglet « Graphique » (cf. Fig. Labview), les valeurs des température, des pressions et des débits d'eau sont indiqués « en temps réel » sur la droite de la fenêtre et également sur un graphique en fonction du temps. Cet « historique des températures » permet, entre autre, de contrôler le bon déroulement de l'expérience.

Enfin, l'onglet « configuration » permet de choisir l'intervalle de rafraîchissement graphique, l'intervalle de sauvegarde des données, l'adresse des périphériques. Les informations relatives au nom du fichier et à l'emplacement de sauvegarde y sont consultables.

### 3.8. SYSTÈME DE CONTRÔLE COMMANDE

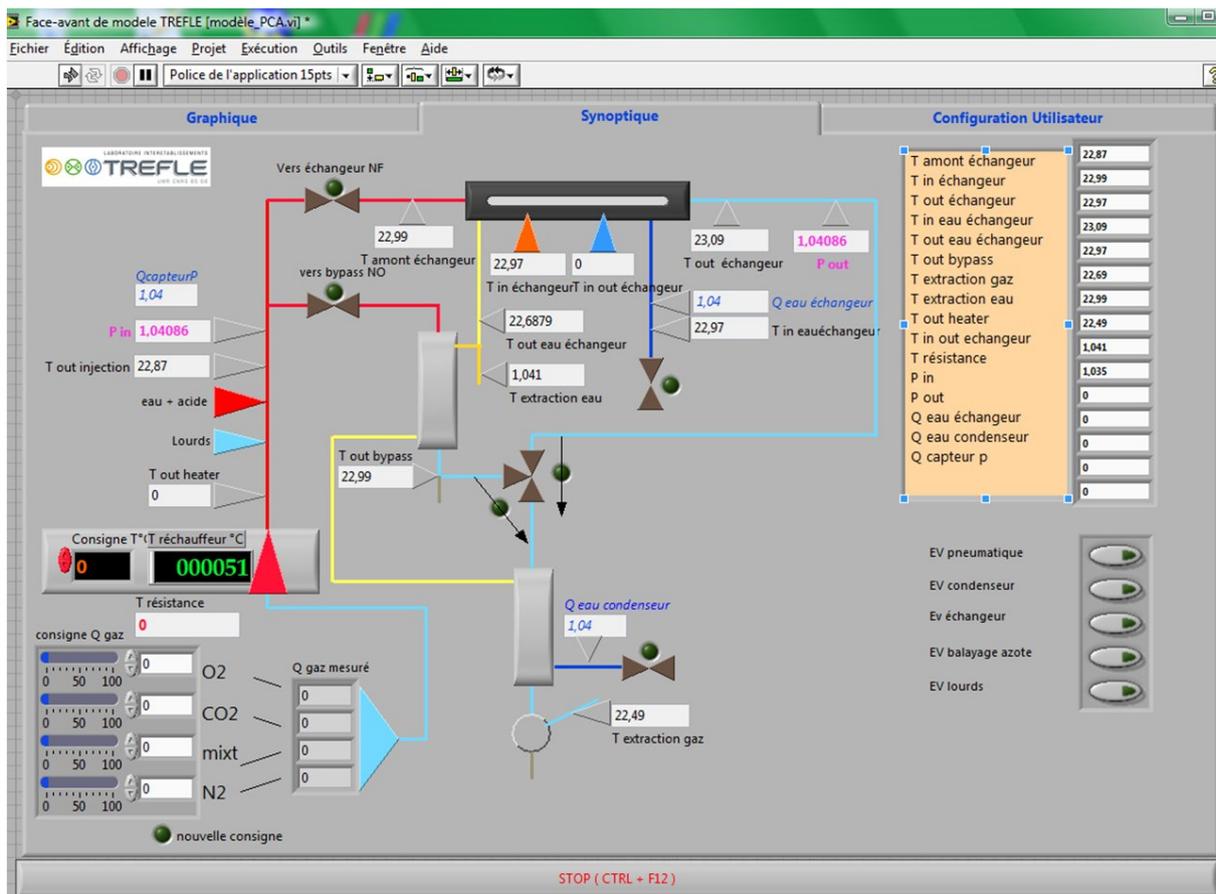


FIGURE 3.8.3 – Synoptique LabVIEW<sup>®</sup> permettant de contrôler et commander le montage expérimental

### 3.9 Le protocole expérimental

Pour chaque essai d'encrassement, l'idée est d'imposer dans le montage expérimental des conditions opératoires reproduisant le fonctionnement type d'un véhicule : démarrage, arrêts plus ou moins longs du moteur, points de fonctionnements variés, etc.

Le débit total du mélange de gaz représentatif d'un gaz d'échappement de moteur Diesel, la température du mélange de gaz en entrée d'échangeur ainsi que la température de l'eau utilisée pour le refroidissement sont déterminés pour chaque expérience d'encrassement. Tous les essais durent deux jours. Au cours de ces deux journées, on effectue 7 cycles (cf. figure 3.9.1). Nous cherchons à maximiser l'encrassement. Chaque cycle comprend deux phases successives. Une première phase de « fonctionnement » de 60 minutes. Durant cette étape, le mélange de gaz chaud circule dans le circuit principal de l'échangeur. Cette phase de fonctionnement est suivie d'une période d'arrêt de 60 minutes. On effectue 4 cycles le premier jour (la période d'arrêt de ce cycle 4 dure donc toute la nuit) et 3 cycles le deuxième jour.

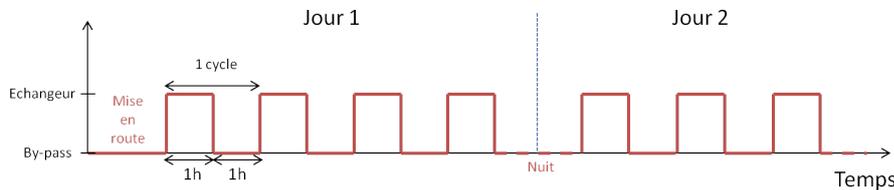


FIGURE 3.9.1 – Schéma représentatif d'une expérience avec des cycles d'une heure de fonctionnement et d'une heure d'arrêt

Le jour 1, la mise en chauffe du dispositif se fait via le circuit principal de l'échangeur en utilisant uniquement l'azote au débit total de gaz de l'expérience. Lorsque la température souhaitée à l'entrée de l'échangeur «  $T_{\text{amont ech.}}$  » est atteinte (et stabilisée), les autres composantes du mélange sont injectées dans les proportions voulues (le débit d'azote est de fait lui aussi ajusté). Précisons ici que durant la phase de chauffe, lorsque seul l'azote circule au débit total de l'expérience, on suit par caméra Infra Rouge l'évolution du champ de température sur la face supérieure de l'échangeur (cf. Figs. 3.6.1 et 3.6.4) refroidie à l'air de façon à caractériser ultérieurement (cf. Chapitre 5) le comportement thermique de l'échangeur « propre » (sans dépôt) (voir également Sect. 3.10). Le Jour 2 (après l'interruption de la nuit), la mise en chauffe du dispositif se fait cette fois-ci via le circuit du « by-pass » afin de ne pas perturber le dépôt d'encrassement créé. Ici encore, on utilise uniquement de l'azote au débit total de gaz de l'expérience pour la chauffe, le mélange complet étant injecté lorsque la température fournie par le thermocouple  $T_{\text{out injection}}$  est stabilisée (le thermocouple  $T_{\text{amont ech.}}$  n'est pas accessible lorsqu'on utilise le « by-pass » ; cf. Fig.3.8.1).

Pour chaque cycle  $i$ , la phase dite « d'arrêt » consiste à dévier brutalement le mélange de gaz dans le circuit du « by-pass ». On arrête alors l'injection des composantes du mélange à l'exception de l'azote (gaz « porteur ») que l'on continue à maintenir en température.

Précisons enfin que durant les périodes d'arrêt, l'eau de refroidissement ne circule pas dans l'échangeur afin d'être en adéquation avec les conditions d'un arrêt moteur.

Les conditions opératoires des différents essais (débits et températures de consigne) sont présentées dans le chapitre 4.

## 3.10 Observation des champs de température en caméra Infra-Rouge (IR)

### 3.10.1 La caméra

Une caméra FLIR série A320 est utilisée pour filmer les champs de température sur la face supérieure, horizontale, de l'échangeur refroidie par l'air ambiant. Le détecteur est un microbolomètre non refroidi, avec une matrice à plan focal (FPA). Elle fournit une image de 320x240 pixels sur une gamme spectrale de 7,5 à 13 $\mu$ m à une fréquence pouvant aller jusqu'à 30Hz. Sa sensibilité thermique est de 50 mK à 30°C. L'acquisition est codée sur 16 bits, ce qui nous permet d'avoir une qualité d'image très correcte.

La caméra peut fonctionner dans un environnement de -15°C à 50°C et doit être stockée à une température comprise entre -40 et 70°C.

### 3.10.2 Les logiciels

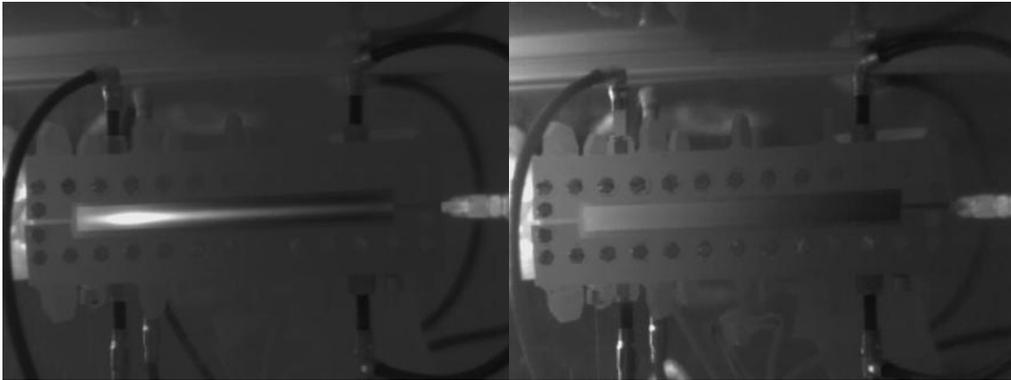
Plusieurs logiciels sont à disposition pour procéder à l'acquisition. Outre ceux fournis par le constructeur, THERMACAM<sup>TM</sup> ou ALTAIR<sup>TM</sup> selon le modèle de caméra, nous utilisons plutôt un utilitaire créé sous LabVIEW par la cellule de valorisation THERMICAR « adossée » au département TREFLE de l'I2M.

### 3.10.3 Observation des champs de température en surface de l'échangeur

Les vidéos de l'évolution du champ de température à la surface de l'échangeur (clinquant « du dessus » ; Figs. 3.6.1 et 3.6.4) sont enregistrées à une fréquence d'acquisition de 1 Hz.

La mise en chauffe du dispositif à chaque essai d'encrassement (montée en température des gaz) est filmée avec la caméra IR. Dans cette phase de (pré)chauffe, seul l'azote circule dans l'échangeur (cf. Sect. 3.9), permettant une caractérisation thermique de l'échangeur « propre » (sans dépôt).

Des vidéos sont prises également au début de chaque cycle de fonctionnement et d'arrêt, c'est à dire lors du passage du mélange de gaz dans l'échangeur (équivalent à un régime transitoire de montée en température) et lors du passage en mode « by-pass » (équivalent à un régime intermédiaire de descente en température). La Fig. 3.10.1 montre des exemples des champs de température pris en surface de l'échangeur pendant une phase de circulation des gaz et une phase d'arrêt.



(a) Phase de fonctionnement : Passage des gaz dans l'échangeur  
(b) Phase 2 du cycle : Phase d'arrêt (circulation des gaz dans le by-pass et l'eau de refroidissement est stoppée dans l'échangeur)

FIGURE 3.10.1 – Champs de température (cycle N° 3)

## Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus avec le montage expérimental décrit au chapitre 3.

Dans un premier temps, il a été crucial de valider ce montage expérimental. Les « aspects validation » portent sur trois points principaux : (1) la définition des conditions opératoires, (2) l'aptitude à former des dépôts d'encrassement similaires à ceux obtenus par PSA Peugeot en « situation moteur », et (3) la répétabilité des mesures obtenues dans des conditions similaires. En anticipant un peu sur ce qui suit, nous verrons que le point (1) concerne essentiellement la nécessité, ou pas, d'inclure dans le flux gazeux le mélange de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  qui est dangereux (et aussi très coûteux lié à sa préparation très spécifique). Il s'agit donc d'analyser des dépôts formés avec et sans  $\text{CO}_2/\text{CO}$  afin de quantifier l'impact de cette composante. Le point (2) i.e., la vérification de l'aptitude à former des dépôts réalistes, est elle aussi basée sur l'analyse des dépôts formés dans notre montage. Avant de détailler dans ce qui suit la validation nous présentons dans une première section (Sect. 4.1) les dépôts observés dans la boucle EGR des moteurs Diesel de PSA Peugeot Citroën ainsi que les moyens analytiques qui sont classiquement utilisés pour les analyser (moyens analytiques que nous utiliserons bien entendu aussi). Cette section 4.1 qui se concentre sur l'objet d'intérêt, le dépôt, tout en présentant les méthodes utilisées pour le caractériser représente de notre point de vue une bonne transition entre le chapitre précédent et la présentation de nos résultats.

Ce chapitre est donc structuré comme suit : il débute par une section 4.1 de transition présentant les dépôts EGR et les méthodes utilisées pour le caractériser. Vient ensuite la validation du montage expérimental (Sect.4.2) où les premiers dépôts d'encrassement formés sont analysés (observation du dépôt, composition chimique...) et comparés à des encrassements de PSA Peugeot Citroën. La répétabilité de l'expérience est aussi vérifiée avant de commencer l'étude paramétrique sur la formation du dépôt. Dans la Sect. 4.3, un premier plan d'expérience permet de déterminer quelles conditions opératoires ont le plus fort impact sur le phénomène d'encrassement. Ensuite (Sect. 4.4), nous étudions l'effet des différents composés du mélange de gaz sur la quantité de dépôt formé et sur sa composition chimique (ATG et PY/GC/MS) afin de mieux comprendre les phénomènes chimiques mis en jeu.

## 4.1 Le dépôt et sa caractérisation

### 4.1.1 Les dépôts formés dans les boucles EGR

En motorisation Diesel, les dépôts formés lors de l'encrassement de l'échangeur EGR présentent classiquement deux couches principales superposées (plus ou moins différenciées au cours du temps ; cf. Fig. 2.2.2) présentant des structures et compositions chimiques différentes. Sur la Fig. 4.1.1, on distingue, par exemple, le dépôt formé par la couche inférieure typé « laque » du dépôt de la couche supérieure typé « corail ». En accord avec PSA Peugeot Citroën, nous nous intéressons essentiellement aux dépôts de type « laque » qui ont été pas ou peu étudié par les constructeurs automobiles. Nous n'injectons donc pas de particules de suie, nécessaires à la formation d'un dépôt typé « corail ». Comme on le verra plus loin, nous formerons par contre des précurseurs de suie. Par soucis de généralité, je présente ci-dessous les deux types de dépôt étant entendu que l'inclusion dans notre mélange de gaz de particules pour former un dépôt typé « corail » peut être vu comme une perspective de mon travail.

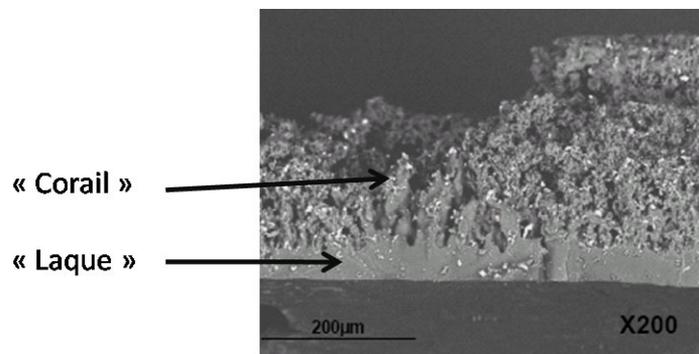


FIGURE 4.1.1 – Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un dépôt « laque » (couche inférieure) / « corail » (couche supérieure) formé en conditions moteur[38]

#### 4.1.1.1 Dépôt de type « laque »

Le dépôt de type laque est un dépôt induré avec un aspect noir et brillant [39][2]. Ce dépôt est difficilement détachable du support où il se forme à température ambiante. Le nettoyage au solvant (chloroforme) et aux ultrasons est en effet peu efficace.

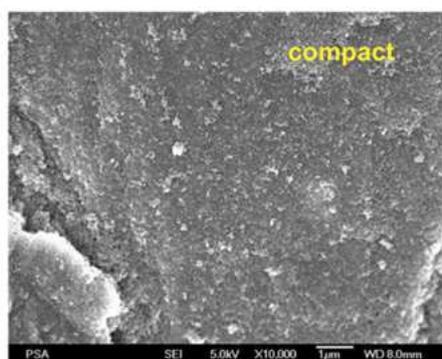


FIGURE 4.1.2 – Image MEB d'un dépôt de type laque [4]

La laque peut notamment se former par des mécanismes chimiques [BOU] tels que la polymérisation acétylénique (100-250°C) ou encore la polymérisation radicalaire d'alcènes (200-500°C). Ces mécanismes ont été détaillés dans la section 2.2.1.2, page 2.2.1.2.

Le dépôt de type laque apparaît en cas de surémission d'HC ou via déplétion des HC de la fraction organique soluble (SOF) pouvant saturer la porosité des particules de suie. Il est formé à la fois de matière organique et de noir de carbone dont les proportions sont telles que le pourcentage massique Matières Organiques / Noir de Carbone, noté (MO/NC), est voisin de 2. Ce pourcentage est déterminé par analyse thermogravimétrique (cf. 4.1.3). Dans notre cas, ce pourcentage sera *a priori* plus grand puisque, comme précisé plus haut, nous n'introduisons pas de particules de suie dans nos expériences où les températures mises en jeu restent trop faibles pour en former. Par contre, nous formons des précurseurs de suie qui entrent dans la fraction NC.

Le dépôt de type laque forme un matériau compact et dense ayant un bon transfert thermique [39]. Plus les émissions en hydrocarbures (HC) sont importantes, plus le dépôt est important. Ce dépôt contient peu ou pas de produits oxygénés (peu/pas de suies cristallisées) et a davantage d'hydrocarbures légers avec des fonctions « alcène » comparé au dépôt « corail ». En effet, tous les hydrocarbures ne polymérisent pas, c'est pourquoi il reste des hydrocarbures "non liés".

Ce dépôt est d'autant plus important que la température de la paroi de l'échangeur est froide (effet de la thermophorèse) [36]. La laque se ramollit à une température entre 70°C et 95°C permettant le collage des particules et elle est détruite à 80% à 400°C [39] [2].

L'évolution du dépôt dans le temps (disparition partielle) due à la température des gaz est avérée. Toutefois, l'impact sur ce dépôt de la vitesse du flux gazeux et/ou de la durée de fonctionnement est peu, voire pas connu [39].

##### 4.1.1.2 Dépôt de type corail

Le dépôt de type corail est un dépôt friable, homogène en épaisseur, ayant un aspect poudreux. Il est facilement détachable par un nettoyage au chloroforme et/ou aux ultrasons.

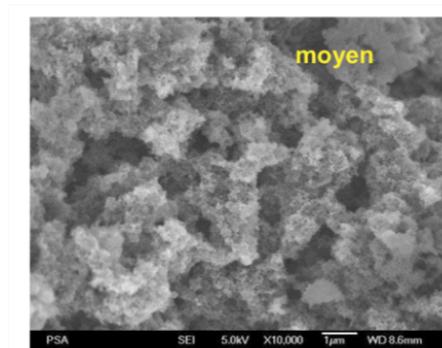


FIGURE 4.1.3 – Image MEB d'un dépôt de type corail [4]

Le corail est constitué d'agglomérats de particules de suie. Les particules adhèrent au dépôt pour une température supérieure à 70°C (température de ramollissement du dépôt laque). L'évolution de ce dépôt en fonction du niveau d'émission particulaire est encore mal connue. Ce dépôt contient davantage d'esters, d'éthers (produits d'oxydation issus de la combustion) et de composés azotés (produits de la nitroxydation d'hydrocarbures ; cf. Sect. 2.2.1.2, page 30) comparé au dépôt « laque ». Il est détruit à 80% à 550°C [39][2].

### 4.1.2 Prélèvement et conditionnement des dépôts

Les dépôts formés dans les échangeurs EGR de PSA Peugeot Citroën sont prélevés et conditionnés selon un protocole précis [1]. L'échangeur est bouché (aux interfaces libres) en fin d'expérience pour limiter la contamination. Il est important de minimiser le temps entre la découpe de la pièce et le prélèvement. Les tubes sont ouverts pour pouvoir effectuer le prélèvement des dépôts loin des coupes. Ils sont ensuite conditionnés dans des tubes en verre en vue de réduire l'évaporation des hydrocarbures (HC) légers. Le conditionnement dans des sachets en plastique est à proscrire. L'analyse est triplée par échantillon (environ 3 x 4mg). Plusieurs grammes sont prélevés, généralement en entrée, milieu et sortie d'échangeur. Nous nous inspirerons seulement en partie de ce protocole pour nos propres dépôts.

### 4.1.3 Caractérisation des dépôts

#### - Masse du dépôt

A la fin de chaque essai d'encrassement, la mesure de la masse de dépôt formé peut se faire en pesant le matériel avant et après ou bien en pesant la quantité de dépôt prélevée par grattage. Quand cela est possible, il est préférable de déterminer la masse par pesée car on pèse alors la totalité du dépôt. En effet, lorsqu'on gratte le dépôt, on perd de la matière et l'erreur sur la pesée est plus grande. Cependant, le matériel sur lequel s'est formé le dépôt peut avoir une masse trop importante et nous n'avons pas toujours à disposition une balance qui permet de déterminer la faible variation de masse due au dépôt.

Le suivi de l'évolution d'un dépôt au cours du temps est utile dans de nombreuses applications. Différentes méthodes ont ainsi été développées pour la détection de cire ou de dépôt [40, 41] : résistance électrique, radiographie, techniques de transfert de chaleur... Dans notre cas, nous souhaitons utiliser une caméra Infra-Rouge pour suivre l'évolution du dépôt formé via l'évolution du champ de température mesuré sur la face supérieure (clinquant) de notre échangeur [42, 43]. Les variations du champ de température à la surface du clinquant sont en effet liées à la formation d'un dépôt qui ajoute une résistance thermique supplémentaire. Cela est détaillé dans la section 5.4.

#### - Observation

On peut regarder s'il y a des différences de texture ou de couleur le long de l'échangeur. A une échelle plus fine, le dépôt peut être observé au binoculaire, au microscope optique ou au microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB, aux forts grossissements, permet de caractériser la microstructure du dépôt e.g., type de dépôt, présence de feuillets graphitiques.

#### - Analyse thermogravimétrique (ATG)

Nous avons vu que les dépôts sont formés à la fois de matière organique (MO) et de noir de carbone (NC). Le ratio Matière Organique /Noir de Carbone, %MO/NC, représente une caractéristique macroscopique de la chimie du dépôt d'encrassement. Ce pourcentage est déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG). Pour cette méthode, il est nécessaire d'avoir au moins 5 mg d'échantillon, 10 mg étant préférables. Pour différents types d'échangeurs, le rapport %MO/NC est le même. L'architecture de l'échangeur n'a donc a priori pas d'influence sur le ratio %MO/NC.

L'ATG s'effectue d'abord sous azote, puis sous air. Elle permet de déterminer la composition du dépôt en fonction de sa dégradation thermique (adaptation de la norme NF EN ISO T51-226). Tout d'abord, on augmente la température jusqu'à 600°C sous azote (atmosphère inerte). Les matières organiques pyrolysent entre 150°C et 600°C (les HC légers se décomposent vers 230°C et les lourds vers 440°C). En augmentant la température, on crée ainsi des molécules d'hydrocarbures plus légères qui vont s'évaporer.

Cela permet de déterminer la perte de masse des matières organiques (cf. figure 4.1.4). Ensuite, on redescend à 200°C et on effectue une nouvelle montée en température jusqu'à 800°C mais dans une atmosphère d'air. La combustion du noir de carbone se produit entre 360°C et 700°C, la perte de masse enregistrée correspond au noir de carbone qui s'est oxydé [4].

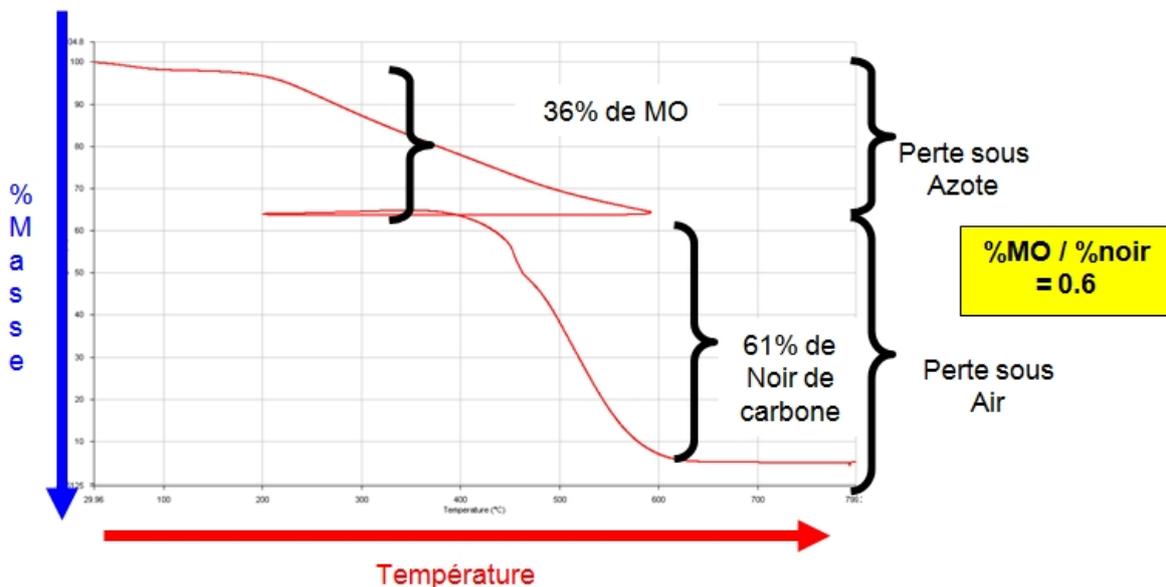


FIGURE 4.1.4 – Détermination du rapport %MO/NC des dépôts par ATG [44]

Selon la valeur du rapport %MO/NC, on sait si le dépôt est fait uniquement de laque ou de corail ou bien d'un mélange des deux types de dépôts (cf. figure 4.1.5).

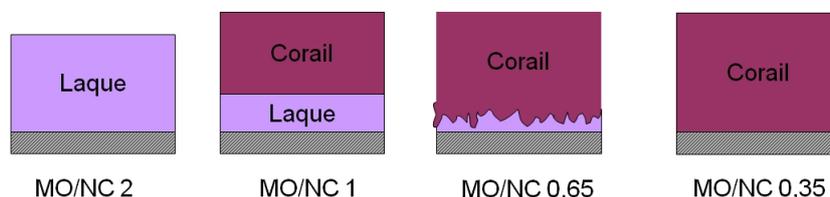


FIGURE 4.1.5 – Présentation de différents types de dépôts en fonction de leur rapport %MO/NC [44]

**- Analyse de la matière organique :**

De nombreuses méthodes visant à analyser la matière organique (MO) nécessitent au préalable d'extraire la MO du dépôt prélevé (Sect. 4.1.2). Une extraction au solvant est donc effectuée avec un appareil DIONEX permettant d'extraire sous pression (ASE Accelerated Solvent Extraction). Le dépôt extrait est alors pesé et le rendement d'extraction calculé. Pour les laques, le rendement d'extraction est important (>80%) et pour le corail, il est faible (entre 10 et 30%). Ensuite, une analyse approfondie de la matière organique est envisageable. Pour cela, trois techniques sont utilisées :

1. La torche à plasma ou ICP (Inductively Coupled Plasma) est une méthode physique permettant de déterminer et quantifier quasi simultanément tous les éléments chimiques présents. Les appareils de mesure utilisés par PSA Peugeot Citroën sont un ICP OPTIMA 3000 pour le dosage des éléments chimiques (excepté le carbone et le soufre) et un LECO dosage Carbone/soufre pour le dosage de ces

deux éléments. Avant d'effectuer des analyses, l'échantillon est minéralisé, c'est à dire que le dépôt est acidifié. Ci-dessous sont indiquées les conditions analytiques des appareils lors des mesures :

- Gaz plasmagène : 15 l/min
- Gaz auxiliaire : 0,5 l/min
- Gaz nébuliseur : 0,80 l/min
- Puissance : 1300 W
- Débit de la pompe : 1 ml/min
- Hauteur d'observation : 15 mm

2. La chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS) permet d'identifier les hydrocarbures et les esters méthyliques d'acides gras présents.
3. La chromatographie à perméation de gel (GPC=SEC chromatographie à exclusion stérique) détecte les hydrocarbures de fortes masses moléculaires.

Enfin, un autre type de méthode, la pyrolyse (PY) suivie de GC/MS (PY/GC/MS), permet d'analyser directement le dépôt (sans étapes préliminaires). Nous avons décidé d'utiliser cette méthode pour la caractérisation de nos dépôts. Elle permet de détecter la présence d'hydrocarbures aliphatiques, d'huile, de phénols, de crésols, de phtalates, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), d'HAP oxydés, de N-butyl sulfonamides et de produits polymérisés, etc. Le gros avantage de la PY/GC/MS est d'avoir accès à la nature de la matière organique sans nécessiter au préalable un procédé d'extraction.

## 4.2 Validation du montage expérimental

### 4.2.1 Définition des conditions opératoires : expériences avec et sans CO<sub>2</sub>/CO

Comme évoqué plus haut, nous avons décidé d'investiguer en premier lieu l'impact du CO<sub>2</sub>/CO qui entre dans la composition du mélange de gaz défini avec PSA Peugeot Citroën et qui est dangereux et coûteux. Les essais d'encrassement sont d'abord effectués avec le mélange complet (cf. Tableau 3.2.2), puis en supprimant le CO<sub>2</sub>/CO. On fonctionne avec un débit total de gaz de 1g/s (lorsque CO<sub>2</sub>/CO est enlevé, on le remplace par N<sub>2</sub> pour maintenir un débit de 1g/s). On choisit une température de gaz de 350°C en entrée d'échangeur et une eau de refroidissement d'environ 18°C. Rappelons que chaque expérience se déroule sur deux jours et comporte 7 cycles de 60 minutes de fonctionnement suivis de 60 minutes d'arrêt avec une nuit d'interruption.

Le tableau 4.2.1 indique les débits utilisés pour les expériences avec CO<sub>2</sub>/CO. Le tableau 4.2.2 présente les débits des différents produits pour la même expérience, mais sans CO<sub>2</sub>/CO. Nous cherchons donc à déterminer si l'absence de CO et de CO<sub>2</sub> a un impact sur la masse et la composition chimique du dépôt.

Produits	Débit	Consigne en % du débit total de chaque débitmètre
N <sub>2</sub>	37,5 NL/min	25
CO <sub>2</sub> /CO	1,8 NL/min	45
O <sub>2</sub>	6,0 NL/min	30
N <sub>2</sub> /propylène/acétylène	2,6 NL/min	13
Phase organique (HC lourds)	409 µL/min	
Phase aqueuse	110,9 g/h	

TABLE 4.2.1 – Débits pour une expérience avec un mélange complet à un débit total de 1 g/s

Produits	Débit	Consigne en %
$N_2$	40,5 NL/min	27
$O_2$	6,0 NL/min	30
$N_2$ /propylène/acétylène	2,6 NL/min	13
Phase organique	409 $\mu$ L/min	
Phase aqueuse	110,91 g/h	

TABLE 4.2.2 – Débits pour une expérience avec un mélange sans  $CO_2/CO$  à un débit total de 1 g/s

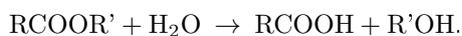
On n’observe pas de différences significatives concernant la masse de dépôt (cf. Tableau 4.2.3). Précisons que les masses données dans le tableau 4.2.3 sont des moyennes faites sur deux ou trois essais d’encrassement dans des conditions strictement similaires. Précisons aussi qu’à ce point du document, nous ne donnons pas d’erreur d’incertitude sur la valeur de la masse. Nous reviendrons sur l’aspect incertitude dans la Sect. 4.2.3.

Les dépôts formés avec et sans le mélange  $CO_2/CO$  ont d’abord été analysés par analyse thermogravimétrique (ATG) (cf. Sect. 4.1.3). Les différents pics du graphique représentent les différentes espèces présentes dans le dépôt (cf. figure 4.2.1). Les thermogrammes obtenus avec et sans  $CO_2/CO$  (Figs. 4.2.1 et 4.2.2) sont globalement très similaires. On note quelques différences. L’inclusion de  $CO_2/CO$  dans le mélange de gaz conduit à un peu moins de noir de carbone (NC) dans le dépôt et à des feuillets graphitiques plus réactifs (incluant des atomes d’oxygène). On peut aussi remarquer que la présence de  $CO_2/CO$  dans le mélange de gaz conduit à moins de polymères, en masse, dans le dépôt, les polymères formés avec  $CO_2/CO$  étant par contre plus lourds (Le troisième pic de MO se situe à une température plus élevée, c’est à dire  $510^\circ C$ ).

Essai	Masse (mg)	% MO (polymère)	%NC	MO/NC	T°C MO	T°C NC
Avec $CO_2/CO$	8.7	72.8% (17%)	11.4%	6.4	87, 206, 510	431
Sans $CO_2/CO$	9.5	71.8% (30%)	22.5%	3.2	95, 205, 455	457

TABLE 4.2.3 – Masse de dépôt d’encrassement avec et sans  $CO_2/CO$ 

Les analyses chimiques en PY/GC/MS des expériences avec et sans  $CO_2/CO$  ne présentent pas non plus de différences majeures au niveau de la composition chimique des dépôts (cf. Figs. 4.2.3 et 4.2.4). En particulier on observe la même quantité de carboxylates avec et sans  $CO_2/CO$ . Ceci peut suggérer que l’acide carboxylique est formé par l’hydrolyse des esters en milieu légèrement acide :



Dans tous les cas, les très faibles différences chimiques des dépôts formés avec et sans  $CO_2/CO$  justifient de ne plus utiliser de  $CO_2/CO$  dans la suite de mes expériences d’encrassement. *Cette simplification a permis de travailler dans des conditions de sécurité meilleures et de limiter le coût de chaque essai d’encrassement.*

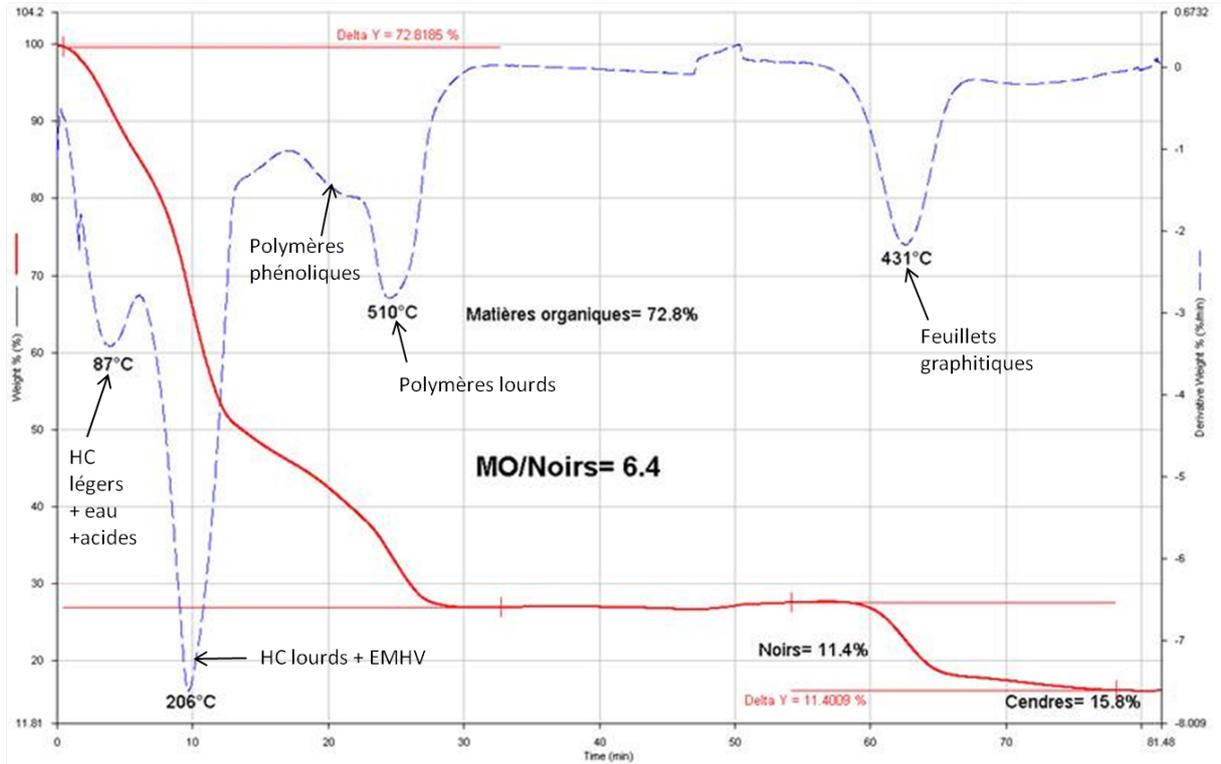


FIGURE 4.2.1 – Thermogrammes de l'essai avec  $\text{CO}_2/\text{CO}$

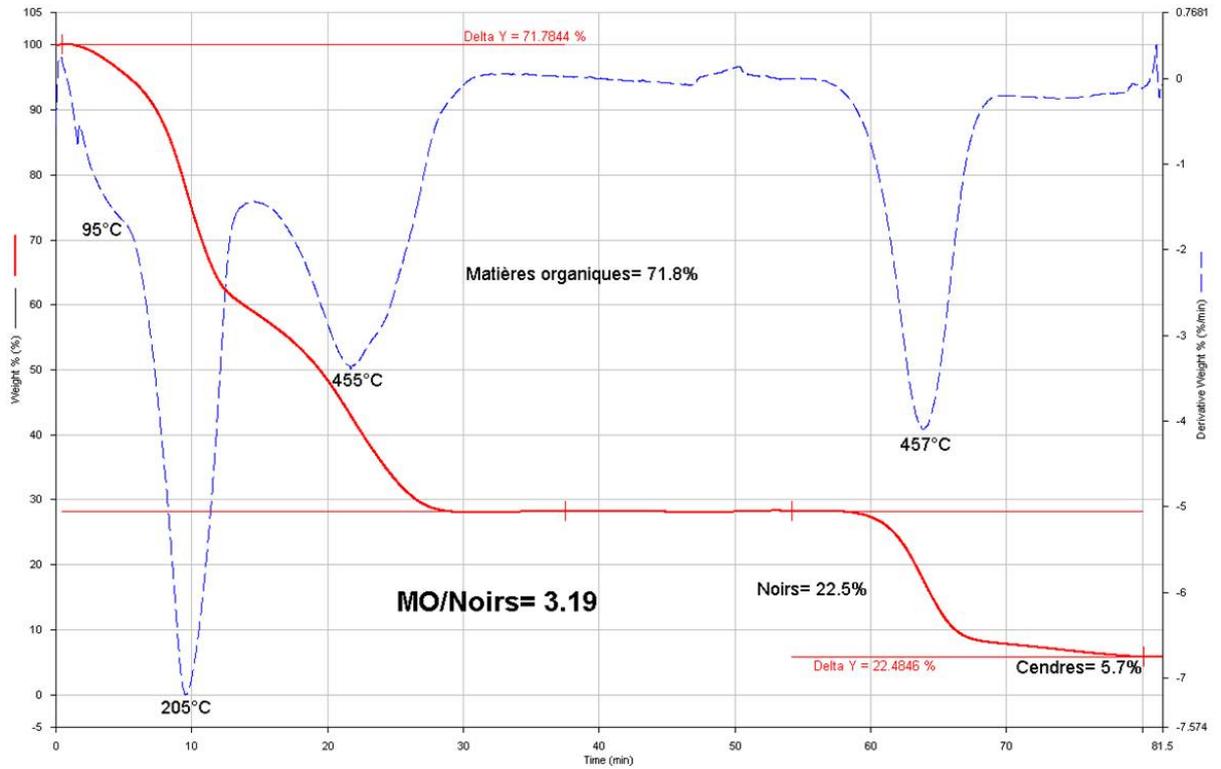


FIGURE 4.2.2 – Thermogrammes de l'essai sans  $\text{CO}_2/\text{CO}$

## 4.2. VALIDATION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

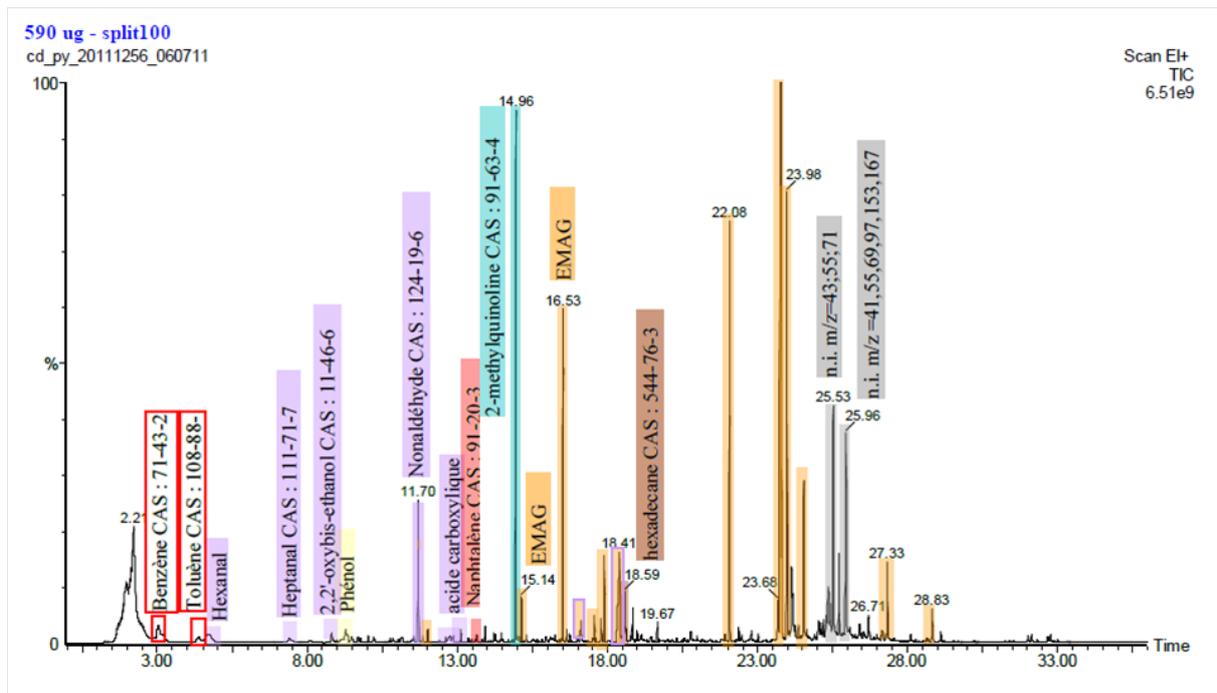


FIGURE 4.2.3 – PY/GC/MS : Chromatogramme d'une expérience d'encrassement avec CO/CO<sub>2</sub>

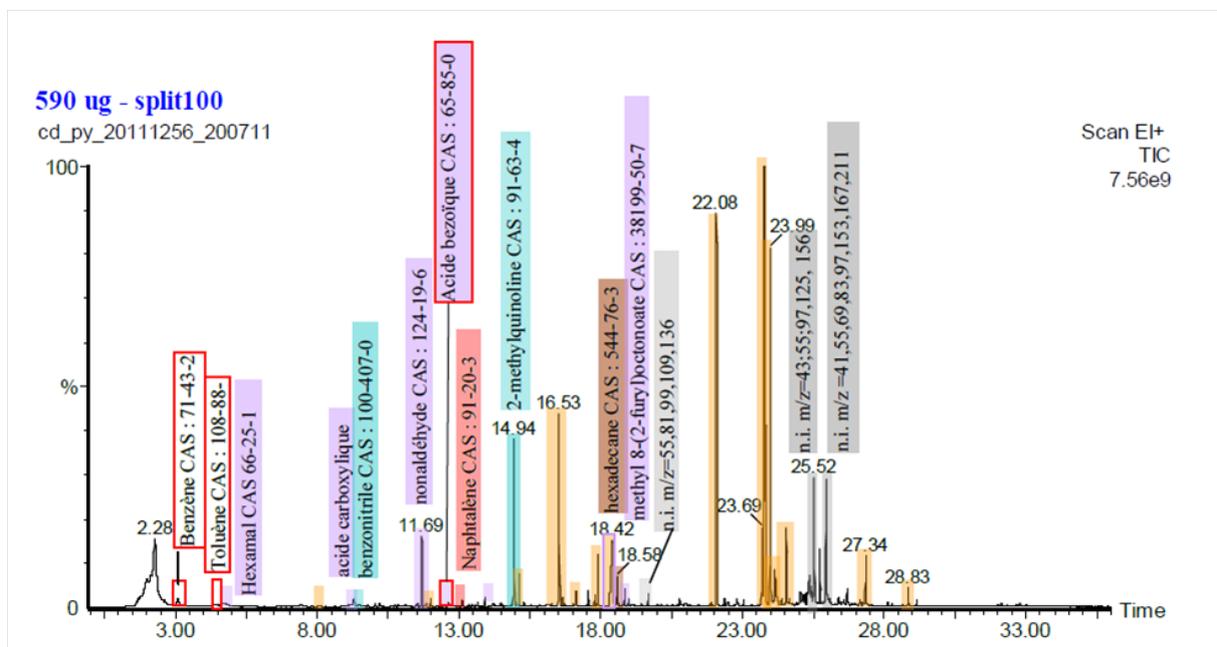


FIGURE 4.2.4 – PY/GC/MS : Chromatogramme d'une expérience d'encrassement sans CO/CO<sub>2</sub>

### 4.2.2 « Réalisme » des premiers dépôts formés (similarité avec des dépôts obtenus en conditions moteur)

Dans cette section, on considère des essais d'encrassement formés selon le protocole présenté dans la section 3.9 et avec les conditions données dans le tableau 4.2.2, c'est à dire sans  $\text{CO}_2/\text{CO}$  et sans particules de suie. Chaque essai comprend 7 cycles étalés sur 2 jours. Dans ce qui suit, on résume ces conditions par le terme « Expérience 0 ». Le dépôt formé au cours de nos premières expériences (type « Expérience 0 ») est systématiquement en quantité suffisante pour effectuer différentes analyses (cf. Tableau 4.2.4). Dans le tableau 4.2.4 on a pris soin de différencier la masse de dépôt formé sur la face supérieure de l'échangeur refroidie à l'air (clinquant H), la masse de dépôt formé sur la face inférieure de l'échangeur aussi refroidie à l'air (clinquant B) et la masse de dépôt formé sur les deux faces verticales de l'échangeur refroidies à l'eau (« Milieu ») (cf. Fig. 3.6.1). La Fig. 4.2.5 présente le dépôt formé sur les clinquants haut (H) et bas (B) refroidis par l'air ambiant.

Notre dépôt d'encrassement est comparé ci-dessous à ceux obtenus dans les boucles EGR de PSA Peugeot Citroën (en conditions moteur). Nous nous attendons a priori à trouver un dépôt « proche » des dépôts de type « laque » de PSA Peugeot Citroën (cf. Sect. 4.1.1). Puisque que contrairement à une situation « moteur », nous n'injectons pas de particules de suie, les analyses subséquentes révéleront de fait des différences e.g., %MO/NC plus élevé dans notre cas, sur lesquelles nous revenons plus bas.

Masse (mg)	Clinquant H	Clinquant B	Milieu	TOTAL
Expérience 0	3,8	5,7	3,1	12,6

TABLE 4.2.4 – Masse de dépôt de l'expérience 0



FIGURE 4.2.5 – Dépôt après une « expérience 0 » sur les clinquants du dessus (H) et du bas (B)

#### 4.2.2.1 Comparaison qualitative

Nos dépôts sont mats et d'une couleur variant du noir au brun (cf. Fig. 4.2.6). Les dépôts de type laque obtenus en condition moteur par PSA Peugeot Citroën ont un aspect noir et brillant[39, 2]. Ces différences sont tout à fait logiques : les dépôts de PSA Peugeot Citroën sont en effet plus épais (+ d'HC piégés) et contiennent de l'huile moteur.

On forme un matériau compact et dense comme le dépôt de type « laque ». Cela est dû à une présence majoritaire d'hydrocarbures (MO) par rapport aux feuillettes graphitiques (précurseurs de coke). Notre dépôt est induré et très difficilement retirable de son support tout comme le dépôt « laque ».

L'analyse qualitative de nos dépôts révèle donc des propriétés macroscopiques (couleur, aspect...) tout à fait cohérentes.

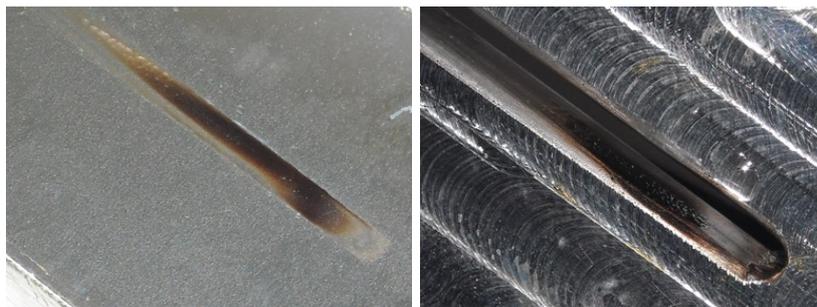


FIGURE 4.2.6 – Photos de dépôts - Observation macroscopique

### 4.2.2.2 Comparaison quantitative

Les dépôts produits dans nos « Expériences 0 » sont analysés chimiquement par deux méthodes (présentées dans la Sect. 4.1.3) : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la pyrolyse suivie de la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (PY/GC/MS).

Le thermogramme (ATG) d'un dépôt produit par une expérience de type 0 (Tableau 4.2.2) comprenant 7 cycles (60 minutes) sur 2 jours est comparé à des thermogrammes issus d'encrassement de moteurs de PSA Peugeot Citroën (Figs. 4.2.7, 4.2.8 et 4.2.9). Le thermogramme (dérivée de la masse / au temps ; le temps « exprime » les variations sous jacentes de la température) relatif à notre dépôt est en noir, les thermogrammes des dépôts de PSA sont en pointillés bleus (les courbes rouges de variation de la masse sont relatives aux dépôts PSA) . Les allures sont similaires et **cette comparaison valide donc notre système expérimental**. Nos courbes (mg/min) ont des « intensités » plus faibles étant donné qu'une masse plus faible d'échantillon a été analysée.

Trois pics principaux, deux pics pour la matière organique et un pour le noir de carbone, se retrouvent sur toutes les courbes :

- Le premier, situé vers 250°C, correspond aux hydrocarbures de longueur de chaîne moyenne, du type de ceux que nous avons injecté qui sortent à 215°C (cf. section H.1 dans l'annexe H), décalés par la présence d'huile moteur (330°C) .
- Le deuxième (vers 440°C) représente les polymères phénoliques (430°C) et en moindre importance les diéniques (380°C).
- Le dernier pic correspond aux feuillets semi-graphitiques, précurseurs des particules de suie.

Les dépôts formés sur le cliquant haut et sur le cliquant bas après une expérience de type 0 ont été analysés séparément (cf. figure 4.2.10). Les courbes sont strictement identiques, les valeurs de %MO/NC sont très proches : 4,36 pour le dépôt provenant du cliquant du haut et 5,01 pour celui du bas. **Nous avons le même type d'encrassement ce qui signifie que pour les analyses suivantes, nous pouvons mélanger l'ensemble des fractions issues d'une même expérience.**

Nos ratios %MO/NC sont supérieurs à la valeur de 2 classiquement observé sur les dépôts « laque » de PSA Peugeot Citroën. Comme évoqué plus haut, cela est tout à fait cohérent puisque nous n'introduisons pas de particules de suie et que nous formons au mieux des précurseurs de suies comme les HAP, voire des cristallites du fait de températures moyennes (absence de coups de chaud d'un moteur) (cf. Annexe A). Dans nos analyses, nous pouvons noter la présence de cendres (= composés minéraux). Ce sont certainement des sulfates ou des carboxylate de Fe, Al ou Si provenant usuellement du grattage ou des impuretés des produits.

Nos dépôts (« Expériences 0 ») ont aussi été analysés par pyrolyse-chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (PY/GC/MS) au laboratoire MXP de PSA Peugeot Citroën (cf. 4.2.11). On note la présence de certains des produits injectés ou de composés de la même famille. L'hexadécane est en forte proportion ( $t=18,6\text{min}$ ). Il s'est condensé mais n'a pas réagi car il est peu réactif, ne possédant pas de double liaison. On retrouve aussi les esters méthyliques (en orange;  $t=16,52$  et  $22,08$  min ...) et du naphthalène ( $t=13,2$  min). La présence de molécules azotées (en vert clair;  $t=14,85$  min par exemple) indique que de la nitro-oxydation s'est produite, vraisemblablement lors des phases d'arrêt ou près de la paroi car cela a lieu à des températures inférieures à  $130^\circ\text{C}$ . A plus haute température, nous avons de l'oxydation, car nous retrouvons des molécules oxygénés (en violet foncé;  $t=15,28$  min...) et des acides carboxyliques (en violet clair;  $t=22,2$  ou  $24,5\text{min}$ ...) dans le dépôt. Les molécules aromatiques (en rouge;  $t=4,5\text{min}$ ) sont représentatives du début du processus de formation des feuillets graphitiques (des HAP au coke). Nous détaillons ces aspects chimiques dans la section 4.4 sur l'impact de la composition du mélange de gaz sur le dépôt.

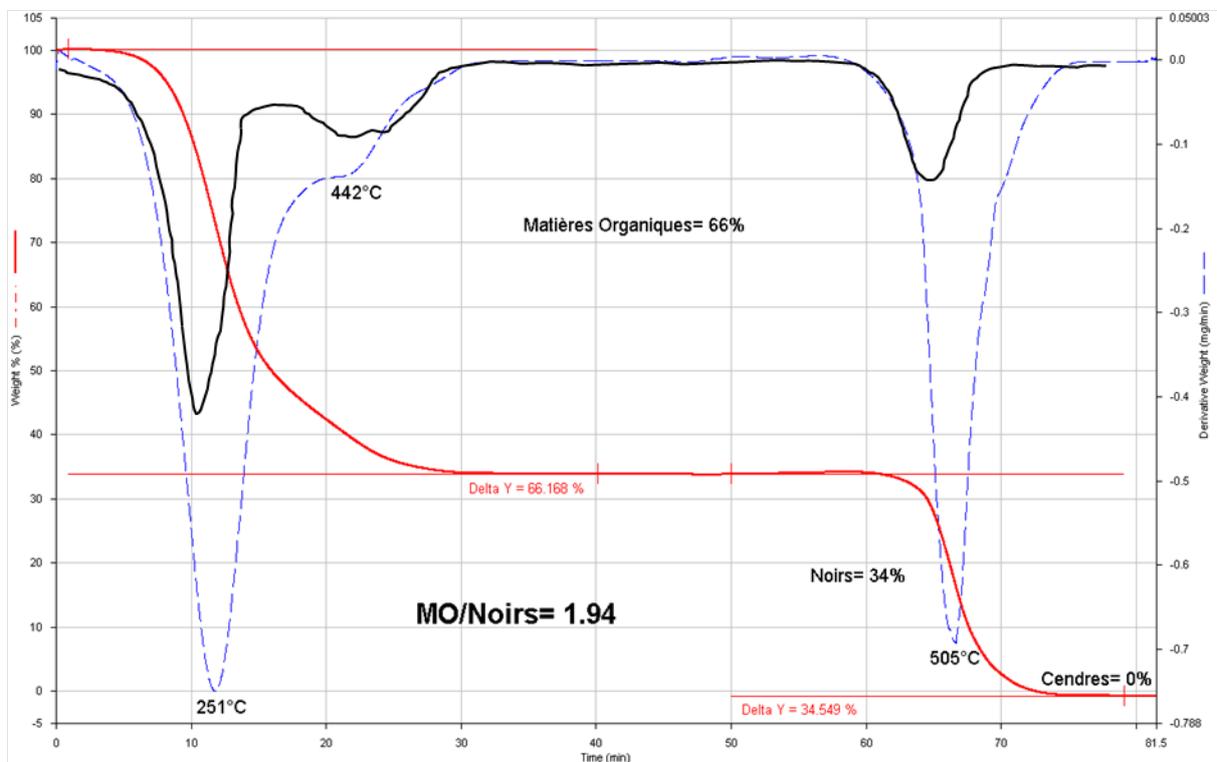


FIGURE 4.2.7 – ATG : Comparaison de notre dépôt avec le dépôt PSA de l'expérience « RAS refroidi (moteur DV6D) 5h »

## 4.2. VALIDATION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

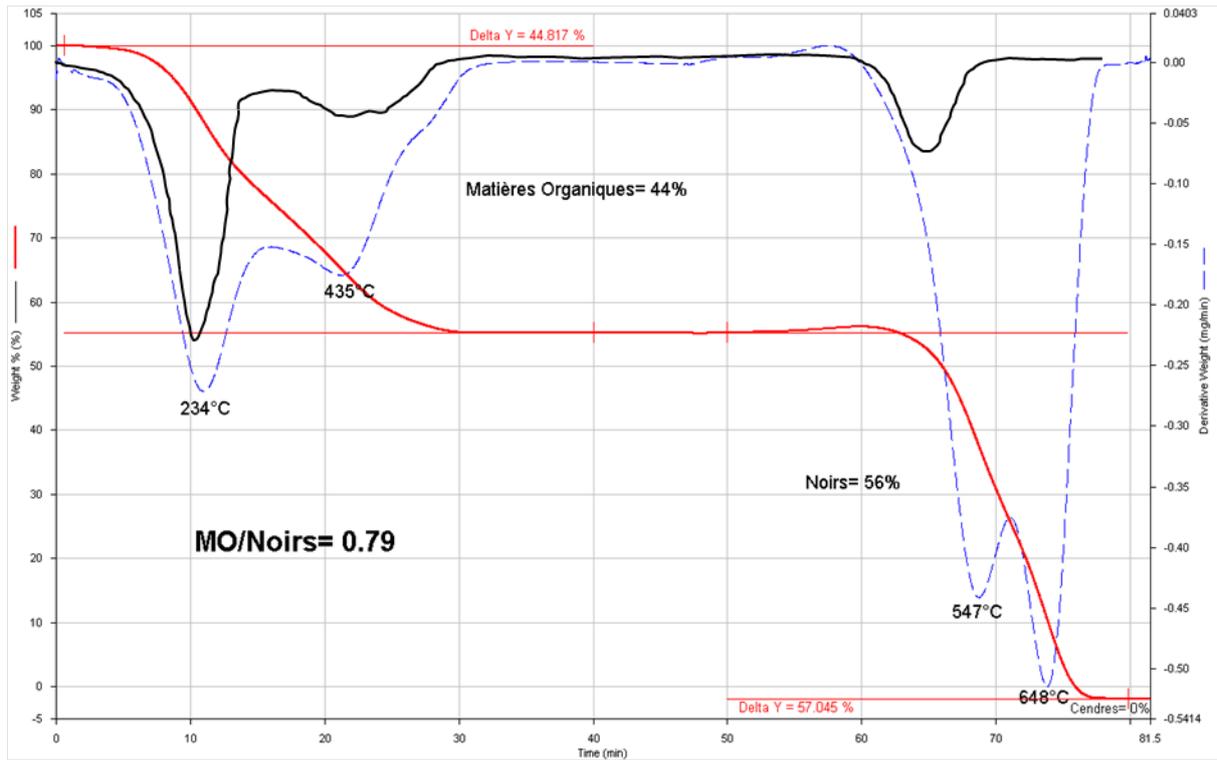


FIGURE 4.2.8 – ATG : Comparaison avec le dépôt de l'expérience « EGR (moteur DV6D) 20h »

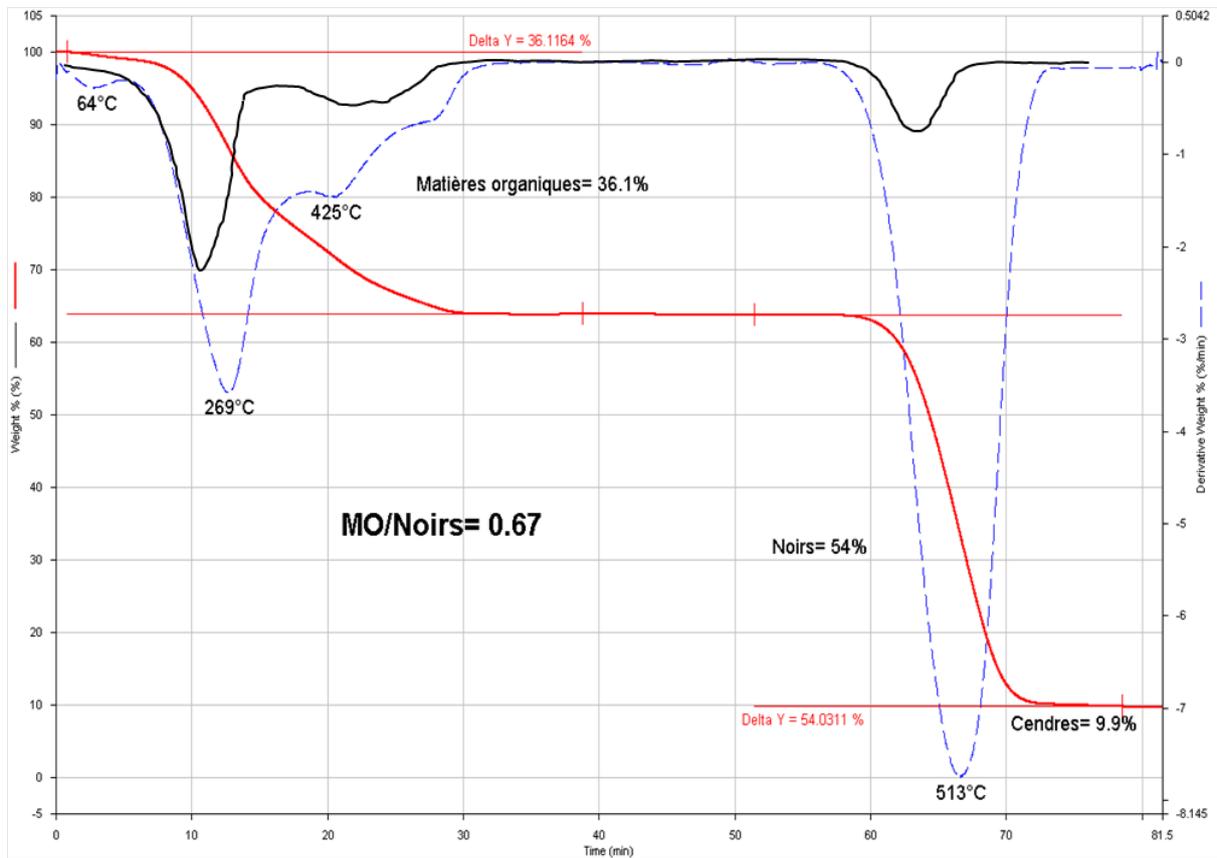


FIGURE 4.2.9 – ATG : Comparaison avec le dépôt de l'expérience « EGR (moteur DV6C) 120000km »

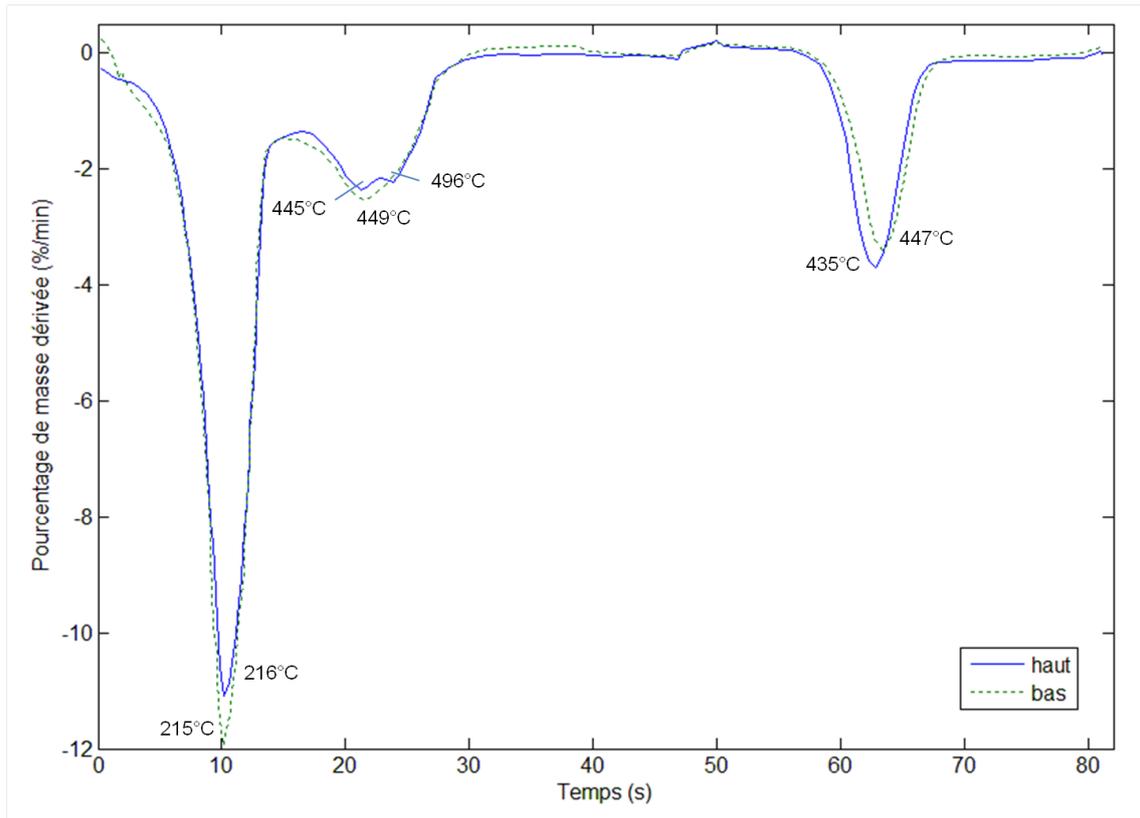


FIGURE 4.2.10 – Thermogrammes des dépôts formés sur le cliquant du haut et sur le cliquant du bas au cours d'une « expérience 0 »

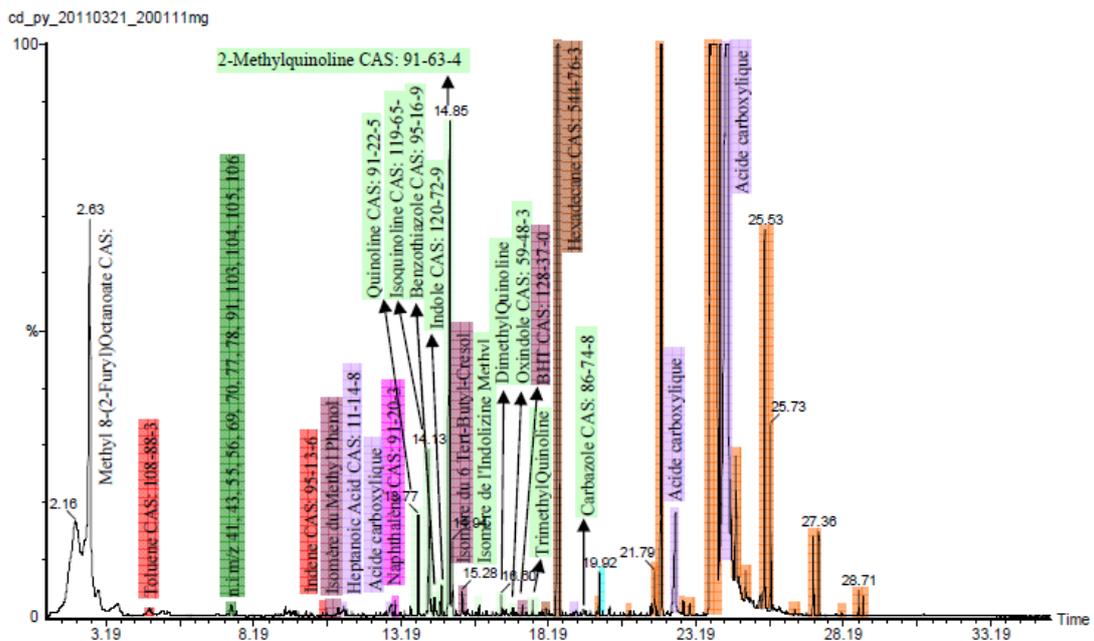


FIGURE 4.2.11 – Chromatogramme d'un de nos dépôts au cours d'une « expérience 0 » (Tableau 4.2.2)

### 4.2.3 Répétabilité

Dans cette section, nous insistons sur la notion de répétabilité.

Au préalable, attachons nous ici à évaluer l'incertitude sur la mesure de la masse de chaque expérience. En dépit des efforts de conception faits pour pouvoir démonter notre échangeur « fait maison » (Figs. 3.6.1 et 3.6.4), la complexité de cet échangeur ne facilite pas la mesure de la masse. Je différencie la mesure de la masse du dépôt sur (1) les clinquants haut et bas et sur (2) les deux parois verticales de l'échangeur refroidies à l'eau. Ces deux parois refroidies à l'eau font partie d'une pièce massive (lourde) « centrale » (cf. Fig. 4.2.12) sur laquelle sont posés puis serrés les clinquants haut et bas.

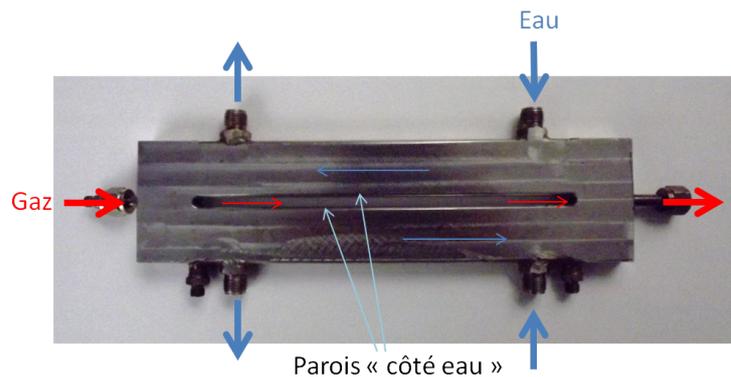


FIGURE 4.2.12 – Photo de la partie « centrale » de l'échangeur qui comporte les deux parois côté eau de l'échangeur

Pour les clinquants, l'erreur devrait être celle de la balance utilisée, soit  $\pm 0,01$  mg pour chaque pesée. Cependant, la pesée d'un clinquant de 20 cm n'est pas aisée. En effet, les dimensions de chaque clinquant sont plus grandes que celles de la cage de pesée. Il faut ainsi trouver un support adéquat. Un cylindre en plastique a été incisé pour maintenir le clinquant « en hauteur » (Fig.4.2.13). On pose donc le clinquant avec ce support incisé sur la balance. La hauteur dépassant celle de la cage, le haut de la balance est donc ouvert et une boîte est ajoutée pour fermer l'ensemble et obtenir une masse stabilisée. La masse du clinquant a été pesée une dizaine de fois de cette façon et l'erreur est plus élevée que la précision de la balance. L'écart type moyen est de  $\pm 0,2$  mg par pesée. La mesure de la masse de dépôt sur un clinquant nécessite deux pesées et nous avons deux clinquants. L'incertitude moyenne sur la masse de dépôt sur les clinquants est donc de  $\pm 0,8$  mg.

Les deux clinquants sont en outre peints en noir sur la face « côté air ». L'observation en caméra IR est meilleure lorsque la surface est noire. De plus, pour avoir une symétrie dans les échanges thermiques au niveau des clinquants, celui du bas a aussi été peint. « Un peu » de peinture peut s'enlever suite au serrage et au démontage de l'échangeur. La masse du dépôt sur le clinquant se faisant par une différence de mesure (avant et après l'essai), on sous estime systématiquement la masse du dépôt. Pour estimer ce biais, le clinquant peint est pesé avant l'expérience puis en fin d'expérimentation après avoir gratté et enlevé à l'acétone le dépôt. L'écart moyen est de -1,5 mg.

L'erreur absolue sur la masse du dépôt est donc de  $\pm 0,8$  mg, à laquelle s'ajoute un biais de -1,5 mg.

La mesure de la masse du dépôt sur les parois verticales de la partie centrale de l'échangeur ne peut pas être faite selon le protocole vu plus haut (pesée différentielle). Cette partie centrale (cf. Figs. 3.6.4 et 4.2.12), a en effet une masse très supérieure par rapport à celle du dépôt et est, dans tous les cas, bien trop lourde

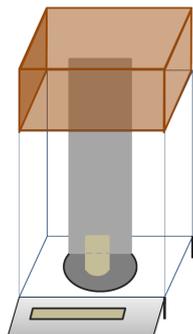


FIGURE 4.2.13 – Schéma du système de pesée du clinquant sur la balance

pour notre balance. Elle contient en outre une eau résiduelle dans les tubes du circuit de refroidissement. Il n'est pas envisageable de sécher cette partie centrale à la fin de chaque essai d'encrassement, car cela prendrait trop de temps et que l'on risquerait de faire évaporer des hydrocarbures légers. Un reste d'eau pouvant entraîner une erreur importante sur la mesure de masse du dépôt, nous avons choisi de gratter le dépôt avant de le peser dans un tube à essai. Toutefois, il est important d'évaluer l'erreur sur la mesure de la masse impliquée par le grattage des parois côté eau.

L'erreur liée au grattage a été estimée en grattant le dépôt des clinquants (bien plus légers que la partie centrale de l'échangeur). Le dépôt ainsi gratté est pesé, puis comparé à la mesure obtenue selon le protocole vu plus haut (pesée en deux temps). On voit ainsi sur la Fig. 4.2.14 que l'erreur sur la masse grattée se stabilise rapidement à environ 3,5 mg dès que la masse grattée est supérieure à 6 ou 7 mg. Dans les plans d'expériences discutés plus bas dans ce chapitre, nous formons des dépôts d'encrassement pouvant aller jusqu'à 90 mg.

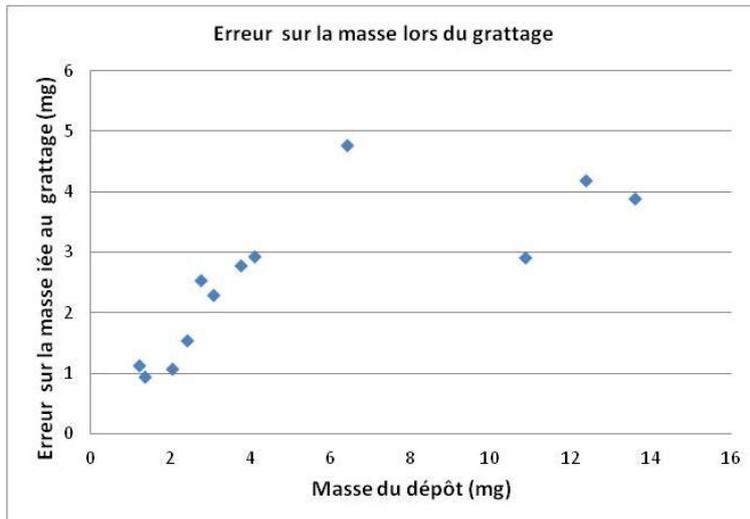


FIGURE 4.2.14 – Erreur sur la masse du dépôt gratté

L'erreur totale sur la mesure de la masse du dépôt pour un essai d'encrassement est donc de +/- 0,8 mg, à laquelle s'ajoute un premier biais de -1,5 mg (lié à la peinture d'un des clinquant) et un deuxième « biais » de -3,5, donné par la Fig. 4.2.14.

L'incertitude sur la masse étant estimée, on peut étudier la répétabilité de nos expériences sur la base de ce paramètre. Deux exemples sont présentés : le cas des « expériences de type 0 » et le cas des « expériences de type 3 ». Pour ces deux types d'expériences, la composition du mélange est la même et le débit total

### 4.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

de gaz est de 1 g/s. Les conditions thermiques diffèrent au niveau de la température du mélange gazeux à l'entrée de l'échangeur : 350°C dans le cas 0 (expériences de type 0) et 450°C dans le cas 3 (expériences de type 3). Pour chaque cas, on procède à deux essais d'encrassement : essais 0a et 0b (Tableau 4.2.5) et essais 3a et 3b (Tableau 4.2.6).

Dans le « cas 0 » les masses des essais d'encrassement 0a et 0b sont quasiment égales (Tab. 4.2.5). Dans le « cas 3 » (Tab. 4.2.6), les masses obtenues sont importantes et restent du même ordre.

On peut ainsi considérer que les conditions opératoires du montage sont à priori bien maîtrisées et permettent une bonne répétabilité de la mesure.

Essai	Masse mesurée (mg)	Incertitude (mg)	Biais (peinture et grattage) (mg)
0a	12,7	+/-0.8	≈ -5
0b	11,7	+/-0.8	≈ -5

TABLE 4.2.5 – Répétabilité des expériences de type 0 ( $T_g=350^\circ\text{C}$ ,  $T_e=25^\circ\text{C}$  et  $Q_g=1\text{g/s}$ )

Essai	Masse mesurée (mg)	Incertitude (mg)	Biais (peinture et grattage) (mg)
3a	90,1	+/-0.8	≈ -5
3b	78,2	+/-0.8	≈ -5

TABLE 4.2.6 – Répétabilité des expériences de type 3 ( $T_g=450^\circ\text{C}$ ,  $T_e=25^\circ\text{C}$  et  $Q_g=1\text{g/s}$ )

## 4.3 Influence des conditions opératoires

Rappelons que les différentes conditions opératoires, qu'elles soient thermiques et/ou mécaniques, visent à reproduire dans notre montage expérimental le fonctionnement « type » d'un véhicule e.g., démarrages, arrêts plus ou moins longs du moteur, points de fonctionnements variés, etc... dans le but d'identifier quelles conditions opératoires sont les plus encrassantes.

### 4.3.1 Influence de la fréquence des cycles « fonctionnement / arrêt »

Trois essais d'encrassement ont été effectués dans les conditions opératoires de « l'expérience 0 » (Tab. 4.2.2 et 4.2.5). Dans ces trois essais, seule la longueur des cycles de « fonctionnement / arrêt » varie. Comme pour tous nos essais d'encrassement, la durée de fonctionnement est fixée à 7 heures réparties sur 2 journées (pause pendant la nuit). Dans l'essai A (Tab. 4.3.2), le montage expérimental fonctionne ≈ 3h30 chaque jour. Dans l'essai B, on effectue 14 cycles comprenant chacun 30 minutes de fonctionnement suivies de 30 minutes d'arrêt (avec la pause de la nuit au bout de 7 cycles). L'essai C comprend 7 cycles de 60 minutes de fonctionnement et 60 minutes d'arrêt (avec la pause de la nuit au bout de 4 cycles). Dans le tableau 4.3.2, l'évolution de la masse du dépôt n'est en fait pas liée à la variation de la longueur des cycles. On attribue cette différence de masse à la présence d'un thermocouple à l'intérieur de l'échangeur dans les essais A et B et pas dans l'essai C. L'insertion de ce thermocouple perturbe l'écoulement du mélange gazeux dans l'échangeur et limite la formation du dépôt sur les parois (cela est détaillé dans la section G.3 de l'annexe G), mais on a cependant un encrassement du thermocouple. Sur la Fig. 4.3.1, on voit notamment que pour les essais A et B (les 2 clichés les plus à gauche), on a moins de dépôt sur le long du clinquant du côté de la paroi verticale où est inséré le thermocouple. Tous les essais présentés dans la suite du manuscrit sont donc faits sans thermocouple(s) à l'intérieur de l'échangeur pour éviter de perturber le flux gazeux.

On se concentre donc ici sur l'influence de la période des cycles sur la composition chimique du dépôt. Plus la durée d'un cycle est long, plus on a de la matière organique (MO) par rapport au noir de carbone (NC) (cf. Tab. 4.3.2) et plus on a des polymères lourds (cf. Fig. 4.3.2 où le pic relatif aux polymères à la température la plus élevée i.e., 510°C, pour les cycles longs *versus* 449°C, 455°C et 496°C pour des cycles de 30 et 60 min). Un temps plus long de fonctionnement en continu favorise en outre le phénomène de polymérisation et forme plutôt des feuillets graphitiques moins finalisés, i.e. oxygénés (le pic relatif au NC apparaît à une température plus basse i.e., 431°C, pour les cycles longs). On remarque aussi que l'on a plus de molécules légères (de l'eau par exemple) avec le cycle long (pic à 87°C).

A contrario, une durée de cycle courte favorise la création de polymères phénoliques et la cokéfaction du dépôt.

Essai	Cycle	Masse (mg)	Incertitude (mg)	« Biais » (peinture et grattage) (mg)	%MO/NC
A	≈ 3h30	5,4	+/-0.8	-4.5	6,4
B	30 minutes	5,7	+/-0.8	-4.5	3,2
C	60 minutes	12,6	+/-0.8	-5	4,4

TABLE 4.3.2 – Influence de la longueur du cycle de fonctionnement sur le dépôt



FIGURE 4.3.1 – Essais d'encrassement dans les conditions opératoires du type « Expérience 0 » (Tabs. 4.2.2 et 4.2.5). Dans les essais A et B (clichés gauche et milieu), l'insertion d'un thermocouple dans l'échangeur limite le dépôt par rapport à l'essai C (cliché de droite) effectué sans ce thermocouple.

### 4.3.2 Impact des conditions opératoires (températures et débits)

Commençons cette section par quelques considérations générales sur la notion de *plans d'expériences* que nous allons utiliser. L'analyse fine de l'impact des variations de plusieurs facteurs sur l'encrassement est un travail colossal et coûteux. Pour réduire le nombre d'expériences à mener, on limite l'étude de chaque facteur à une valeur minimale et une valeur maximale. L'influence de l'écart entre les deux « niveaux » d'un facteur peut ensuite être comparée à celle des autres facteurs. Il est primordial de bien choisir les « niveaux » des différents facteurs. Ceux-ci tiennent compte à la fois des conditions que l'on veut tester et aussi de la capacité des appareils. Ces niveaux minimum et maximum doivent également être « à égale distance » de la valeur centrale du plan d'expérience.

Nous souhaitons étudier l'influence des variations de trois facteurs : la température  $T_g$  du mélange de gaz en entrée d'échangeur, la température  $T_e$  de l'eau de refroidissement et le débit massique total  $Q_g$  du mélange de gaz. Les niveaux choisis pour chaque facteur sont indiqués dans le tableau 4.3.3. Concernant  $T_e$ , précisons que pour être proche des conditions moteur, il est important de faire des essais jusqu'à une température de 80°C. La température minimale choisie est d'environ 25°C pour maximiser l'écart de température entre le gaz et l'eau. Nous avons choisi d'étudier séparément l'impact de  $T_g$  et  $T_e$  dans ce

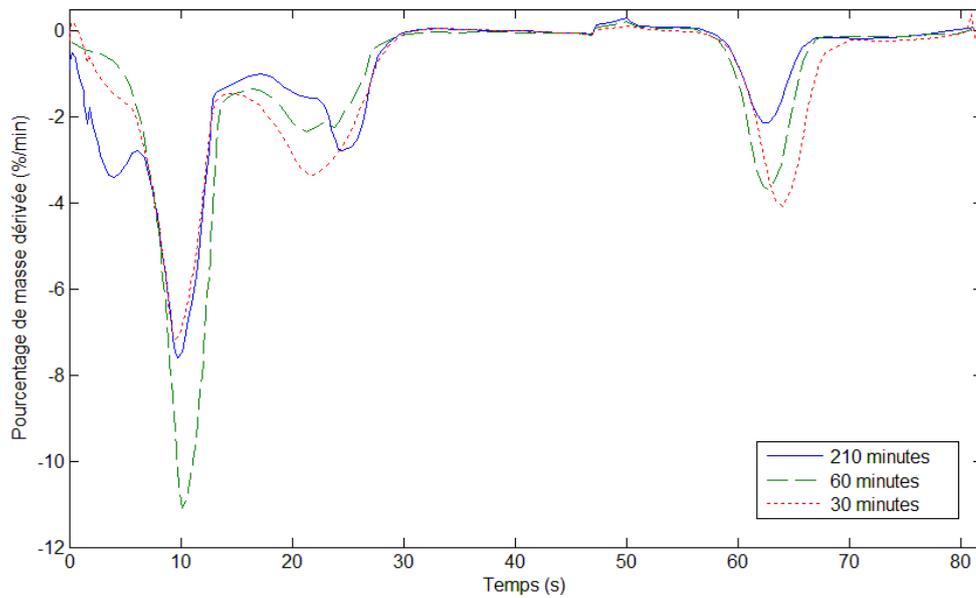


FIGURE 4.3.2 – Influence de la longueur des cycles dans « les expériences du type 0 » : comparaison des thermogrammes (ATG) des dépôts formés.

plan d'expérience, mais nous aurions pu aussi regarder l'influence de la différence de température  $T_g - T_e$

	Niveau	Débit (g/s)	$T_g$ (°C)	$T_e$ (°C)
Borne 1	-1	1	250	25
Valeur centrale	0	0,75	350	52,5
Borne 2	+1	0,5	450	80

TABLE 4.3.3 – Valeurs extrêmes retenues pour à chaque facteur

La simplification à deux niveaux adoptée pour chaque paramètre conduit à l'établissement d'un plan d'expérience complet à  $2^3$  expériences (2 niveaux pour trois facteurs), soit 8 expériences, si on ne répète pas chaque expérience. Pour réduire le nombre d'expériences, nous n'avons effectué que la moitié du plan complet. Nous avons ainsi établi un plan fractionnaire pour  $2^{3-1}$  essais, soit 4 essais. Ce plan incomplet est considéré comme suffisant (dans un premier temps) pour avoir une bonne idée de l'impact de chaque facteur sur la formation du dépôt.

Pour chaque essai, les températures et les débits sont modifiés. Pour un débit total de gaz de 1 g/s, on utilise les mêmes consignes que dans les « expériences de type 0 » (Tab. 4.2.2). Les consignes pour les débits de 0,5 g/s et 0,75 g/s sont présentées dans les tableaux D.2.1 et D.2.2 de l'annexe D. Les températures à imposer au réchauffeur sont également données dans cette annexe D.

Le tableau du plan d'expérience fractionnaire adopté 4.3.4 présente les essais à effectuer. Pour « valider » les résultats, il est courant de faire une expérience au point milieu, c'est à dire avec tous les facteurs à 0 (avec une valeur centrale pour tous les facteurs) : débit total de 0,75 g/s, température des gaz de 350°C et eau de refroidissement à 52,5°C.

	$Q_g$	$T_g$	$T_e$
Expérience	1	2	3=12
4	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
1	+1	+1	+1

TABLE 4.3.4 – Plan d’expérience fractionnaire sur les conditions opératoires (températures et débits)

Les 5 types d’expériences d’encrassement à effectuer sont résumés dans le tableau 4.3.5. Dans tout plan d’expériences, il est important de choisir un ou plusieurs critères (ou réponses) représentant le résultat de l’essai. Ces réponses doivent être des critères mesurables fournissant une information sur le dépôt formé. Il semble opportun de choisir en premier lieu la masse du dépôt d’encrassement.

Pour avoir une information sur la composition des dépôts, nous utilisons les analyses ATG et PY/GC/MS.

N° Expérience d’encrassement	$Q_g$ (g/s)	$T_g$ (°C)	$T_e$ (°C)	Numéro échantillon
1	0,5	450	80	171011
2	0,5	250	25	201011
3	1	450	25	300911 et 011211
4	1	250	80	061011
5	0,75	350	52,5	071111

TABLE 4.3.5 – Essais du plan d’expérience sur les conditions opératoires

Les 4 essais du plan d’expérience fractionnaire ( $2^{3-1}$ ) ainsi que l’essai du point milieu ont donc été effectués. On s’intéresse ci-dessous dans un premier temps à la masse de dépôt obtenue dans chacun des cas (Tab. 4.3.6).

N° Expérience d’encrassement	$Q_g$ (g/s)	$T_g$ (°C)	$T_e$ (°C)	y= Masse (mg)	Incertitude (mg)	« Biais » (mg)
1	0,5	450	80	57,7	+/- 0,8	-5
2	0,5	250	25	12,8	+/- 0,8	-5
3	1	450	25	84,1	+/- 0,8	-5
4	1	250	80	3,7	+/- 0,8	-3,5
5	0,75	350	52,5	11,6	+/- 0,8	-5

TABLE 4.3.6 – Masses obtenues avec le plan d’expérience sur les conditions opératoires (températures et débits)

A partir de ces résultats, nous souhaitons déterminer quelle(s) condition(s) opératoire(s) influence(nt) le plus la formation du dépôt. Pour cela, on détermine à partir des résultats expérimentaux les coefficients d’une loi de type  $y=a+ bX_1+cX_2+dX_3$  où  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  sont les facteurs ( $Q_g$ ,  $T_g$  et  $T_e$ ) et  $y$  la masse du dépôt formé.

Le cadre linéaire adopté ici est une limite dont nous avons bien conscience. Le recours à une approche linéaire pour interpréter un nombre limité d’essais d’encrassement (Tab. 4.3.6) est cependant tout à fait justifié si l’on garde bien en tête qu’il s’agit de mettre en évidence des « grandes tendances ». Une interprétation plus fine nécessiterait un nombre d’essais plus important où les plages de variation des variables  $T_g$ ,  $T_e$  et  $Q_g$  d’intérêt seraient en outre définies de manière à bien décrire les éventuels effets seuil mis en évidence par une étude basée sur un nombre limité d’essai. L’interprétation d’un nombre

plus important d'essais devrait en outre être fait avec une approche du type régression non linéaire. Faire un grand nombre d'expériences d'encrassement n'était pas envisageable dans le cadre ma thèse pour une question évidente de temps. Rappelons en effet qu'un essai d'encrassement dure trois jours (préparation et fonctionnement).

Nous obtenons à partir des points 1 à 4 (Tab. 4.3.6) la loi ci-dessous, où le débit et les températures ont été normalisés :

$$y = 39,6 + 4,3\bar{Q}_g + 31,3\bar{T}_g - 8,9\bar{T}_e \quad (4.3.1)$$

La température du mélange de gaz en entrée d'échangeur  $T_g$  présente un fort coefficient corrélé à la masse, ce qui souligne son impact important sur la formation du dépôt. On peut noter « un effet de température seuil » : pour la température la plus haute,  $T_g = 450^\circ\text{C}$ , on obtient des masses très supérieures à celles observées à  $250^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  (Tab. 4.3.6). Certaines réactions chimiques sont manifestement favorisées à  $T_g = 450^\circ\text{C}$  (e.g., cokéfaction). Une température de gaz  $T_g$  élevée est aussi synonyme d'un fort  $\Delta T = T_g - T_e$  entre le gaz et la paroi de l'échangeur, donc d'une contribution accrue de la thermophorèse. L'apport en hydrocarbures au niveau de la paroi est alors plus important, d'où l'accentuation du phénomène d'encrassement.

La température de l'eau  $T_e$ , anti-corrélée à la masse du dépôt, a un impact secondaire, mais non négligeable (par rapport au rôle joué par  $T_g$ ). Ceci est logique puisque  $T_e$  varie ici sur une gamme de températures bien moins large que  $T_g$ . Néanmoins, les variations de  $T_e$  vont jouer sur le phénomène de thermophorèse, notamment lorsque  $T_g$  prend des valeurs plus basses (e.g.,  $250^\circ\text{C}$ ). En outre,  $T_g$  influe sur la condensation des hydrocarbures à la paroi et influe aussi sur l'apport de « matière » à la paroi.

Le débit n'a pas d'influence « intuitive » vis à vis de la masse. La loi issue du plan d'expérience sur les conditions opératoires semble indiquer que l'augmentation de  $Q_g$  favorise l'encrassement aux débits étudiés. Plus d'hydrocarbures sont apportés dans le milieu. Ce point est rediscuté un peu plus loin.

Afin de valider la loi tirée de ce plan d'expériences ( $2^{3-1}$ ), défini en concertation avec PSA Peugeot Citroën, il est utile de vérifier si la masse du point milieu expérimental correspond à celle calculée avec la loi. Cela n'est toutefois pas le cas ici : la loi prédit une masse de 39,6 mg alors qu'une masse de 11,6 mg a été obtenue avec l'expérience 5 du point milieu (Tab. 4.3.6). Un tel écart n'est pas surprenant puisque les observations précédentes e.g., effet de seuil très marqué pour l'influence de  $T_g$ , suggèrent que la loi liant la masse de dépôt à  $T_g$ ,  $T_e$  et  $Q_g$  est non linéaire.

Je détaille maintenant les enseignements que nous pouvons tirer des essais décrits dans le tableau 4.3.6.

La forte corrélation positive de la masse avec  $T_g$  et la corrélation négative de la masse avec  $T_e$  dans la loi (linéaire) exhibée (Eq. 4.3.1) montre bien que la thermophorèse et aussi la condensation pilotent du point de vue physique la formation du dépôt. L'effet seuil mis en évidence pour  $T_g$  souligne la contribution à forte température d'un effet chimique.

Afin de compléter les tendances tirées du plan d'expériences ci-dessus, quelques expériences supplémentaires ont été faites (cf. Tab. 4.3.7).

N° Expérience	$Q_g$ (g/s)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_e$ ( $^\circ\text{C}$ )	Masse (mg)	Incertitude (mg)	Biais (mg)
6	0,5	350	25	7,9	+/-0,8	-5
7	1	250	25	13,4	+/-0,8	-5

TABLE 4.3.7 – Points supplémentaires au plan d'expérience sur les conditions opératoires (Tab. 4.3.6)

L'ensemble de nos essais (expériences d'encrassement 0 à 7) est résumé sur un même graphique (Fig. 4.3.3). Du point de vue de la physique, la thermophorèse pilote à l'ordre 1 le dépôt pour la gamme des (forts) débits étudiés. On indique ainsi sur la Fig. 4.3.3 la différence de température  $\Delta T = T_g - T_e$  qui représente mieux la thermophorèse. Les masses de dépôt sont proches pour une différence de température  $\Delta T$  entre 225 et 330°C, quelque soit le débit. **On a très peu de dépôt pour un  $\Delta T$  inférieur à 225°C.** Par contre, lorsque  $\Delta T$  augmente fortement, la thermophorèse est plus active et l'encrassement augmente jusqu'à atteindre des masses très importantes liées à l'occurrence de réactions chimiques (e.g., cokéfaction) favorisées par l'augmentation de  $T_g$ . Ceci est par exemple confirmé par les travaux de Kwan Seok Hong et al. [45] qui ont regardé l'impact de la température du gaz  $T_g$  sur la formation de l'encrassement d'une boucle EGR. Ces auteurs, qui injectent des particules dans un mélange gazeux « ultra simplifié » par rapport aux nôtre, ont bien remarqué que le dépôt est plus important pour les forts  $T_g$  et pour des petites particules (41nm). Il est certes vrai qu'expérimentalement nous n'injectons pas de particules. Par contre, la composition réaliste de notre mélange de gaz fait qu'à fort  $T_g$  nous formons des feuillets graphitiques i.e., des précurseurs de particules de très petite taille, qui sont amenés à la paroi par la thermophorèse.

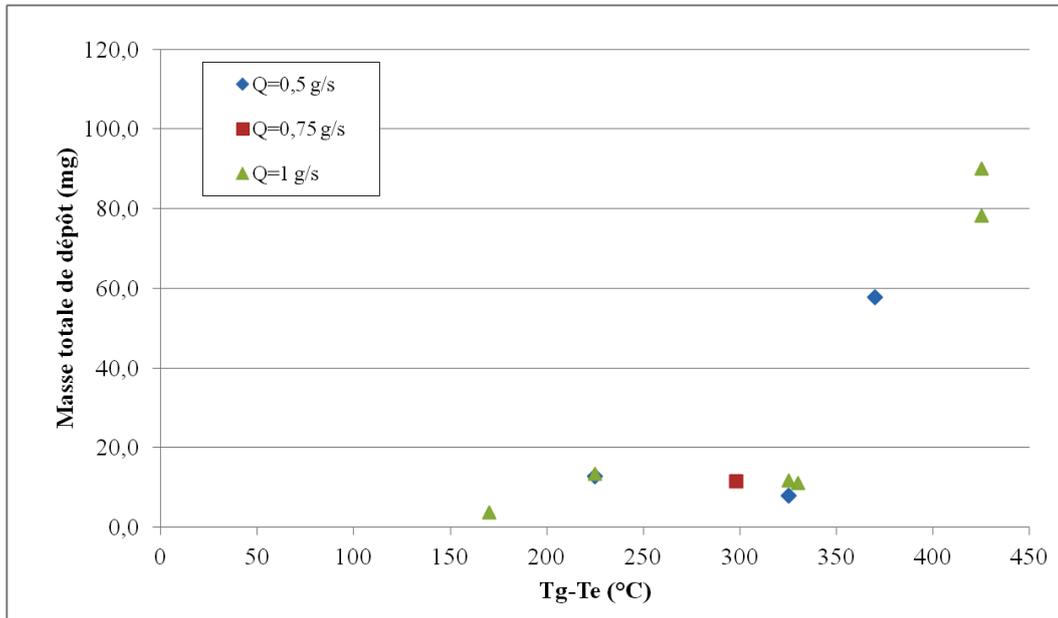


FIGURE 4.3.3 – Évolution de la masse du dépôt d'encrassement en fonction de la différence de température  $T_g - T_e$  et du débit total de gaz  $Q_g$

Le Tableau 4.3.8 illustre de manière quantitative l'impact de la température de l'eau,  $T_e$ , sur la masse formée. Une plus forte quantité de dépôt est formée avec une plus faible température d'eau car la condensation des hydrocarbures est accentuée (et la thermophorèse aussi). Ce résultat est corroboré par les travaux récents de Hong et al. [45].

N° Expérience	$T_e$ (°C)	Masse (mg)	Incertitude (mg)	Biais (mg)
7	25°C	13,4	+/-0,8	-5
4	80°C	3,7	+/-0,8	-3,5

TABLE 4.3.8 – Impact de  $T_e$  sur la masse du dépôt ( $Q_g=1g/s$ ,  $T_g=250^\circ C$  et  $\Delta T$  faible,  $<225^\circ C$ )

Le tableau 4.3.9 présente l'évolution de la masse de dépôt en fonction du débit total de gaz  $Q_g$ . On intègre

### 4.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES

notamment les résultats des deux expériences 6 et 7 (Tab. 4.3.7) venant compléter le plan d'expérience du Tableau 4.3.6. Deux températures de gaz sont considérées. La tendance générale exhibée est une légère augmentation de la masse quand  $Q_g$  augmente. Ce résultat est cohérent avec le coefficient de corrélation positif, et de « poids » faible, du plan d'expérience. De notre point de vue, le faible impact de  $Q_g$  vis à vis de la masse collectée n'existe qu'aux forts débits de gaz, comme c'est le cas dans le Tab. 4.3.6. Aux débits considérés, le temps de séjour des composantes du mélange dans l'échangeur est très court. De fait, seules les espèces du mélange circulant dans une couche mince « proche » des parois de l'échangeur peuvent être amenées à la paroi par thermophorèse (et par diffusionphorèse dans une moindre mesure). La majeure partie du flux gazeux ne fait ainsi que traverser l'échangeur, en particulier si l'écoulement reste laminaire (ou très faiblement turbulent). La faible corrélation positive exhibée dans l'Eq. 4.3.1 entre  $Q_g$  et la masse de dépôt reflète uniquement l'augmentation de la concentration des espèces (« du terme source ») dans la couche mince la plus externe du flux gazeux contribuant à l'encrassement. Aux plus faibles débits, on peut penser qu'il doit exister une forte corrélation, négative cette fois, entre  $Q_g$  et la masse (avec peut être une valeur seuil). En effet, lorsque le débit baisse, le temps de séjour dans l'échangeur des espèces du mélange augmente. Dans ces conditions, la thermophorèse « a le temps » d'amener à la paroi les espèces de la totalité du flux passant alors qu'aux forts débits (Tab. 4.3.6), seules les espèces dans la couche la plus externe du flux contribuent au dépôt lié à un temps de séjour très court.

N° Expérience	$Q_g$ (g/s)	$T_g$ et $T_e$ (°C)	Masse (mg)	Incertitude (mg)	Biais (mg)
2	0,5	250°C	12,8	+/-0,8	-5
7	1	25°C	13,4	+/-0,8	-5
6	0,5	350°C	7,9	+/-0,8	-5
0	1	25°C	12,2	+/-0,8	-5

TABLE 4.3.9 – Impact du débit de gaz  $Q_g$  sur la masse du dépôt

Après avoir abordé ci-dessus l'influence des variables  $T_g$ ,  $T_e$  (également  $T_g - T_e$ ) et  $Q_g$  sur la masse du dépôt, on se concentre maintenant sur l'impact des variations de ces paramètres sur la chimie du dépôt. Dans un premier temps, regardons l'impact de la température du gaz  $T_g$ . Certaines de nos expériences ont été effectuées par exemple à iso débit (1g/s) et iso température d'eau (25°C) (cf. Tab. 4.3.10).

N° Expérience	$T_g$ (°C)	Masse (mg)	Incertitude (mg)	Biais (mg)	%MO/NC
0b	350	11,7	+/-0,8	-5	4,47
3	450	84,1	+/-0,8	-5	4,03

TABLE 4.3.10 – Impact de la température du gaz sur la chimie du dépôt : masse et MO/NC

On observe tout d'abord que l'augmentation de la température du gaz ne modifie quasiment pas le ratio %MO/NC (Tab. 4.3.10), ni la chimie des espèces présentes dans le dépôt puisque les pics des thermogrammes (ATG) correspondants ont lieu aux mêmes températures (Fig.4.3.4). Plus précisément maintenant, on voit bien sur la Fig. 4.3.4 que la quantité de produits initialement injectés (MO) (pics de 200°C à 228°C) retrouvés dans le dépôt et la quantité transformée par polymérisation (MO) (pics à 478°C) augmentent quand  $T_g$  est plus forte. On retrouve donc bien une thermophorèse « plus active » quand  $T_g - T_e$  augmente (cf. plus haut dans le document). On voit en outre qu'on a aussi plus de précurseurs de coke (NC) (pics de 389°C à 400°C). On peut noter que la structure des feuillets graphitiques est hétérogène (plus de petits feuillets). A la fois MO et NC augmentent et le ratio %MO/NC reste quant à lui quasiment inchangé (Tab. 4.3.10). La polycondensation est très certainement accélérée à fort  $T_g$  cf. e.g., une plus forte proportion d'eau formée s'évapore et d'autres réactions de polymérisation sont certainement favorisées

ou déclenchées à plus forte température. A noter, les feuillets graphitiques oxygénés ( $T^{\circ}\text{C NC} < 430^{\circ}\text{C}$ ) sont plus susceptibles d'être craqués thermiquement.

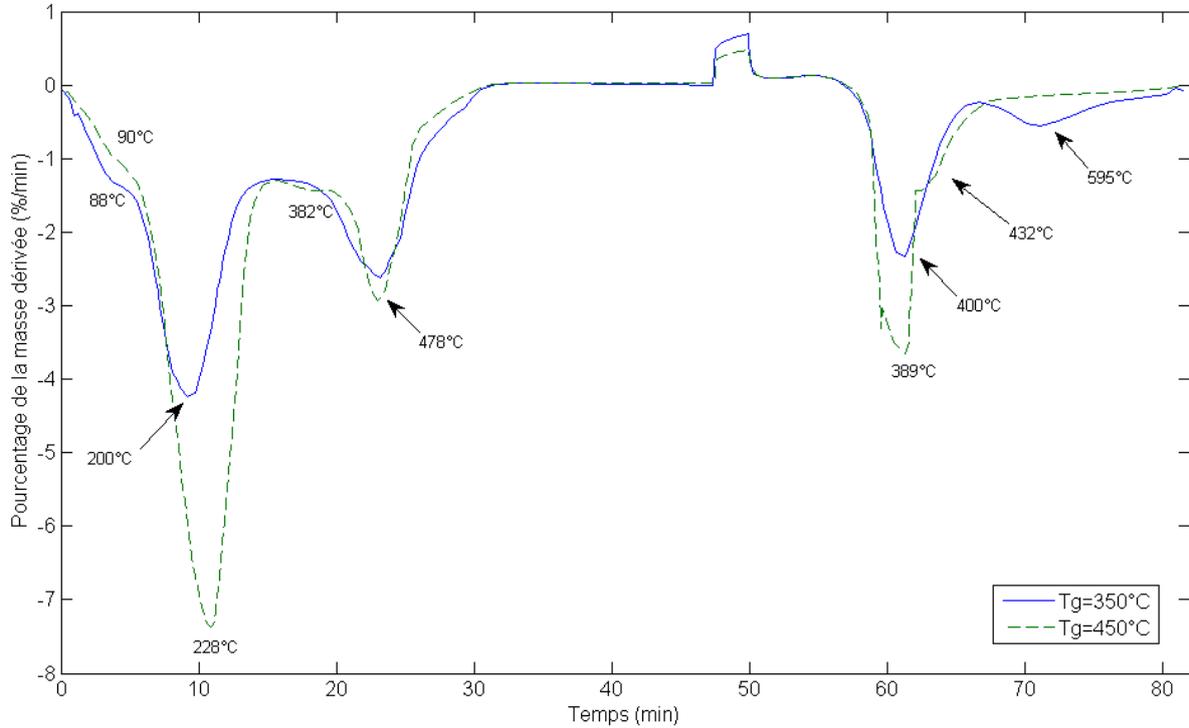


FIGURE 4.3.4 – Impact de  $T_g$  sur la chimie du dépôt : Comparaison des thermogrammes des essais 0b et 3

Étudions maintenant l'impact de la température de l'eau  $T_e$  sur la chimie du dépôt. Les expériences d'encrassement rappelées dans le tableau 4.3.11 sont caractérisées par des  $T_e$  de  $25^{\circ}\text{C}$  (expérience N°3) et  $80^{\circ}\text{C}$  (expérience N°1). Le débit  $Q_g$  n'est pas le même. Nous avons vu plus haut que l'influence de  $Q_g$  sur la masse est mineure pour la gamme de débits considéré dans cette étude pour des températures inférieures à  $350^{\circ}\text{C}$ . On fait ici l'hypothèse raisonnable que son influence sur la chimie est négligeable sinon nulle dans ces conditions. A  $T_e=80^{\circ}\text{C}$ , les espèces initiales sont moins présentes dans la matière organique du dépôt et les polymères créés sont hétérogènes et plus importants (Fig. 4.3.5). Au niveau noir de carbone, la structure des feuillets graphitiques est hétérogène. On a plus de feuillets finalisés. Ce dépôt est le plus « sévère » des essais du plan d'expérience chimique. Il a la plus forte proportion de noir de carbone ( $\%MO/NC=2,91$ ; Tab. 4.3.11). Même s'il ne présente pas de coke, comparé à des échantillons terrain, le degré de polymérisation est un des plus élevés observés. Une température plus élevée à la paroi favorise fortement les réactions de polymérisation et de feuillets graphitiques finalisés.

N° Expérience	$T_e$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$Q_g$ (g/s)	Masse (mg)	Incertitude (mg)	Biais (mg)	$\%MO/NC$
3	25	1	84,1	+/-0,8	-5	4,03
1	80	0,5	57,70	+/-0,8	-5	2,91

TABLE 4.3.11 – Impact de  $T_e$  sur la masse et le ratio MO/NC du dépôt ( $T_g = 450^{\circ}\text{C}$ )

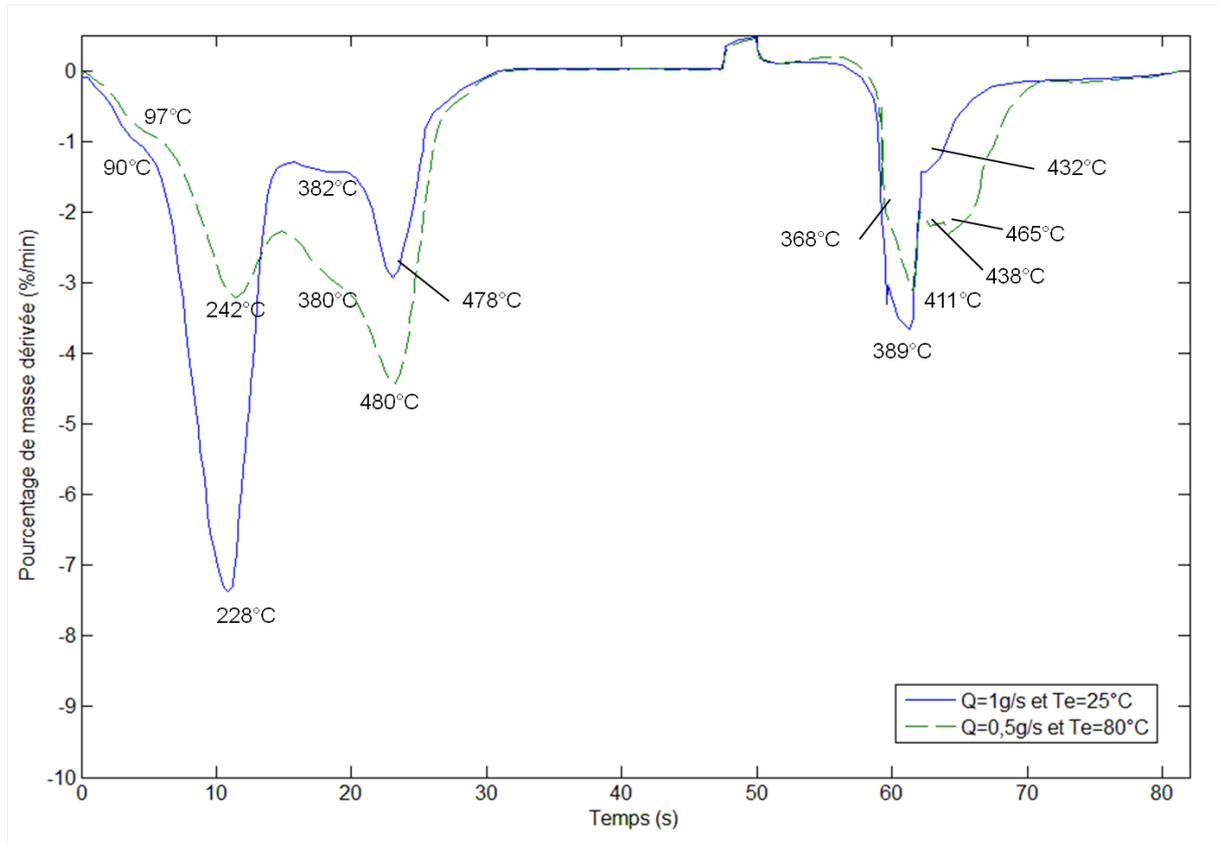


FIGURE 4.3.5 – Impact de  $T_e$  sur la chimie du dépôt : Comparaison des thermogrammes des essais d'encrassement 1 et 3

## 4.4 Influence de la chimie du mélange gazeux injecté

### 4.4.1 Impact de la composition chimique du gaz

Dans cette section nous présentons un deuxième plan d'expérience visant à préciser l'influence des composants du mélange de gaz sur la formation du dépôt. Pour construire au mieux ce plan d'expérience, il est nécessaire d'avoir une première idée des mécanismes mis en jeu. Nous avons vu au chapitre 1 (Sect. 2.2.1.2) que les alcènes/alcynes (acétylène, propylène et 1-dodécène) et l'EMHV (via la formation de peroxydes) peuvent former des radicaux et déclencher le phénomène de polymérisation. L'acétylène (en formant du benzène) est un précurseur de plans graphitiques et l'acide sulfurique peut être un catalyseur de réaction.

Afin de réduire le nombre d'expériences et pour des raisons techniques (produits mélangés à l'injection), tous les composés ne sont pas étudiés séparément. Nous avons choisi d'étudier l'influence sur le dépôt de quatre facteurs chimiques :

1. Le  $CO_2/CO$ . Nous avons vu dans la Sect. 4.2.1 que l'absence de  $CO_2/CO$  dans le mélange injecté ne modifie pas le dépôt. Nous n'y revenons pas.
2. Les alcènes et alcynes (acétylène, propylène et dodécène)
3. L'ester méthylique (EM)
4. L'ester méthylique avec l'acide

Les expériences du plan chimique sont résumées dans le tableau 4.4.1. Le symbole « x » indique la présence dans le mélange du facteur chimique). Par « autres composants », on entend tous les autres composants listés dans le tableau 3.2.2.

Essais	CO <sub>2</sub> /CO	alcènes/alcynes	EM	acide	Autres composés	Numéro échantillon
A (référence)		x	x	x	x	060711 et 081211
B	x	x	x	x	x	200711
C			x	x	x	141211
D		x		x	x	040112
E		x			x	100112

TABLE 4.4.1 – Essais du plan d’expérience chimique

La non influence du CO<sub>2</sub>/CO ayant été déjà démontrée, notre plan d’expériences est donc composé de 4 essais effectués dans les mêmes conditions opératoires :  $Q_g=1\text{g/s}$ ,  $T_g=350^\circ\text{C}$  et  $T_e=25^\circ\text{C}$ . L’expérience de référence (essai A) est faite avec tous les composants du mélange (e.g., Tab. 3.2.2) à l’exception du CO<sub>2</sub>/CO. Dans l’essai C, on enlève les alcènes. Dans l’essai D, on supprime l’EMHV et dans l’essai E on enlève l’EMHV et l’acide. Après s’être concertés avec PSA Peugeot Citroën, nous nous sommes limités à ces quatre expériences pour une question de temps. Il est bien entendu possible d’étudier avec notre montage expérimental l’impact d’autres produits, tel que le méthylnaphtalène.

Évaluons tout d’abord l’impact de l’absence d’alcènes (et d’alcynes) sur la formation du dépôt. On forme un peu moins de dépôt (Tab. 4.4.2). Sur la Fig. 4.4.1, on note que, sans alcènes et alcynes, le ratio de l’aire des pics correspondants à la MO (vers 204°C et 482°C) sur l’aire du pic du noir de carbone NC (vers 385°C) est supérieur à celui observé dans l’expérience de référence. Sans alcènes, on forme ainsi moins de noir de carbone (Fig. 4.4.1) qui provient, généralement, de la transformation des alcènes, d’où un ratio %MO/NC plus élevé lorsqu’on n’a pas d’alcènes. Concernant la MO, on peut noter que le méthylnaphtalène conduit à la formation de polymères très lourds (pic à 482°C). Concernant la fraction NC, les feuillets graphitiques formés sans alcènes sont moins finalisés, c’est à dire plus riches en oxygène par exemple (la température du pic du noir de carbone est plus basse sur la Fig. 4.4.1). Sans alcènes, nous n’avons, a priori, pas de coke (qui se manifeste par un pic à 595°C sur le thermogramme de l’expérience de référence ; Fig. 4.4.1).

En PY/GC/MS, la comparaison des chromatogrammes (Figs. 4.4.2 et 4.4.3) ne montre pas de différences tangibles. On retrouve les esters, les naphtalènes et l’hexadécane. La nitro-oxydation, l’oxydation et la formation de cycles aromatiques se sont manifestement produites. Dans l’expérience de référence comme dans l’essai sans alcènes, on remarque la présence de produits azotés et oxygénés, de benzène et de phénol (précurseurs des feuillets graphitiques). Les aromatiques sont généralement formés à partir d’alcènes ou d’alcynes. Ils sont aussi présents dans l’essai sans alcènes. Ils peuvent provenir par exemple de cycles formés par la réaction de Diels Alder à partir des esters ou d’alcènes craqués thermiquement. Le naphtalène peut aussi mener à la formation de polymères ou d’hydrocarbures polyaromatiques (HAP).

	Référence	Sans alcènes	Sans EMHV	Sans EMHV et acide
Essai	A	C	D	E
Masse (mg)	11,7	9,1	58,1	45,6
Incertitude (mg)	+/-0,8	+/-0,8	+/-0,8	+/-0,8
Biais (mg)	-5	-5	-5	-5
%MO/NC	4,47	5,78	2,91	3,05

TABLE 4.4.2 – Masses de dépôt et ratios %MO/NC du plan d’expérience chimique

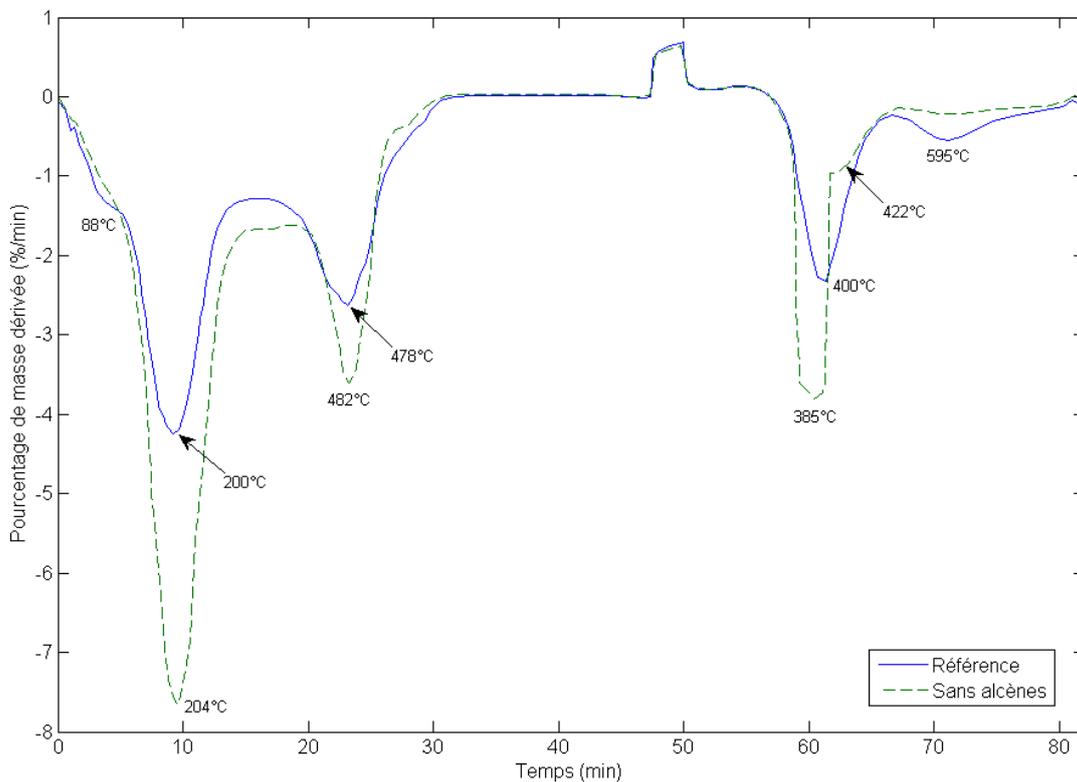


FIGURE 4.4.1 – Comparaison entre les thermogrammes (ATG) de la référence et de l’essai sans alcènes

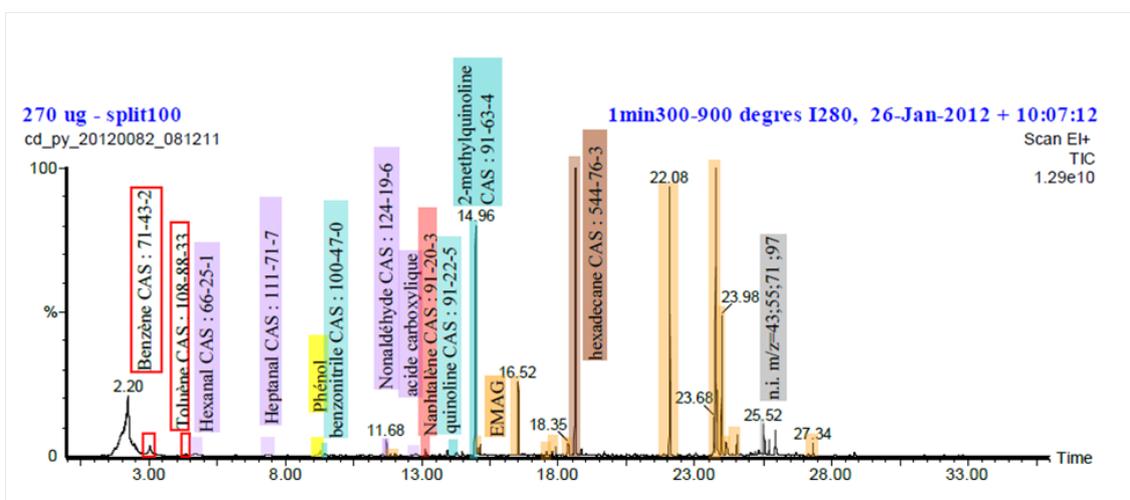


FIGURE 4.4.2 – Chromatogramme de l’essai de référence du plan chimique

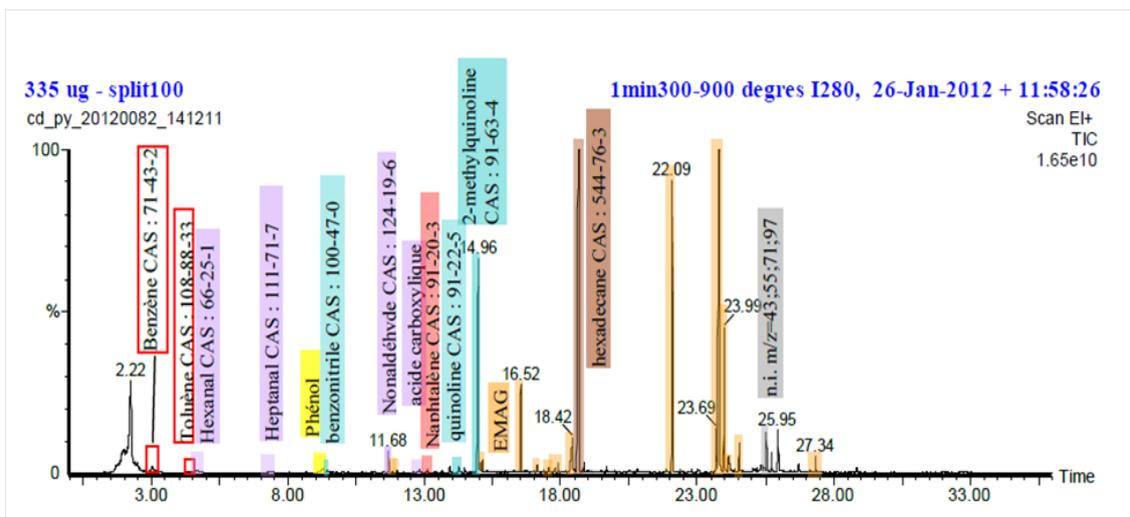


FIGURE 4.4.3 – Chromatogramme de l'essai sans alcènes

Intéressons nous maintenant à l'impact de l'ester méthylique sur la formation du dépôt. Si on enlève l'ester, la masse est environ 5 fois plus élevée (Essai D du Tab. 4.4.2). Le dépôt a une plus forte proportion de noir de carbone que pour la référence. Il est aussi composé de deux autres familles de polymères, de feuillets graphitiques hétérogènes et de quelques feuillets finalisés (Fig. 4.4.4).

Quand on enlève aussi l'acide, les pics des polymères et des feuillets graphitiques sont mieux identifiés : on a en effet des produits homogènes (Fig. 4.4.4). On forme plutôt des feuillets graphitiques finalisés, mais on n'a peu ou pas de coke. Les polymères formés sont plus courts. L'acide joue le rôle de catalyseur pour les réactions de polymérisation et de cokéfaction de cinétiques lentes. L'essai sans acide et sans EMHV forme donc moins de dépôt que celui sans EMHV seulement.

Les deux essais sans esters méthyliques ont les mêmes caractéristiques chimiques en PY/GC/MS (Figs. 4.4.5 et 4.4.6). Les esters sont bien absents (ou en très faible quantité, sûrement des impuretés restés dans le système qui est difficilement nettoyable). On retrouve comme précédemment des produits azotés, des naphtalènes et de l'hexadécane.

L'ester a de toute évidence un effet dispersant (c'est un détergent faible). Il facilite la destruction du dépôt. La présence de l'ester conduit donc à moins de dépôt.

Manifestement, les réactions impliquant les esters et celles impliquant les alcènes sont en concurrence. Les premières ont une cinétique lente, les dernières une cinétique rapide. Lorsque l'ester et les alcènes sont présents, les réactions impliquant les alcènes s'effectuent difficilement (d'où un encrassement plus faible). Lorsqu'on enlève l'ester, les réactions (rapides) impliquant les alcènes ne sont plus inhibées, d'où un encrassement beaucoup plus marqué.

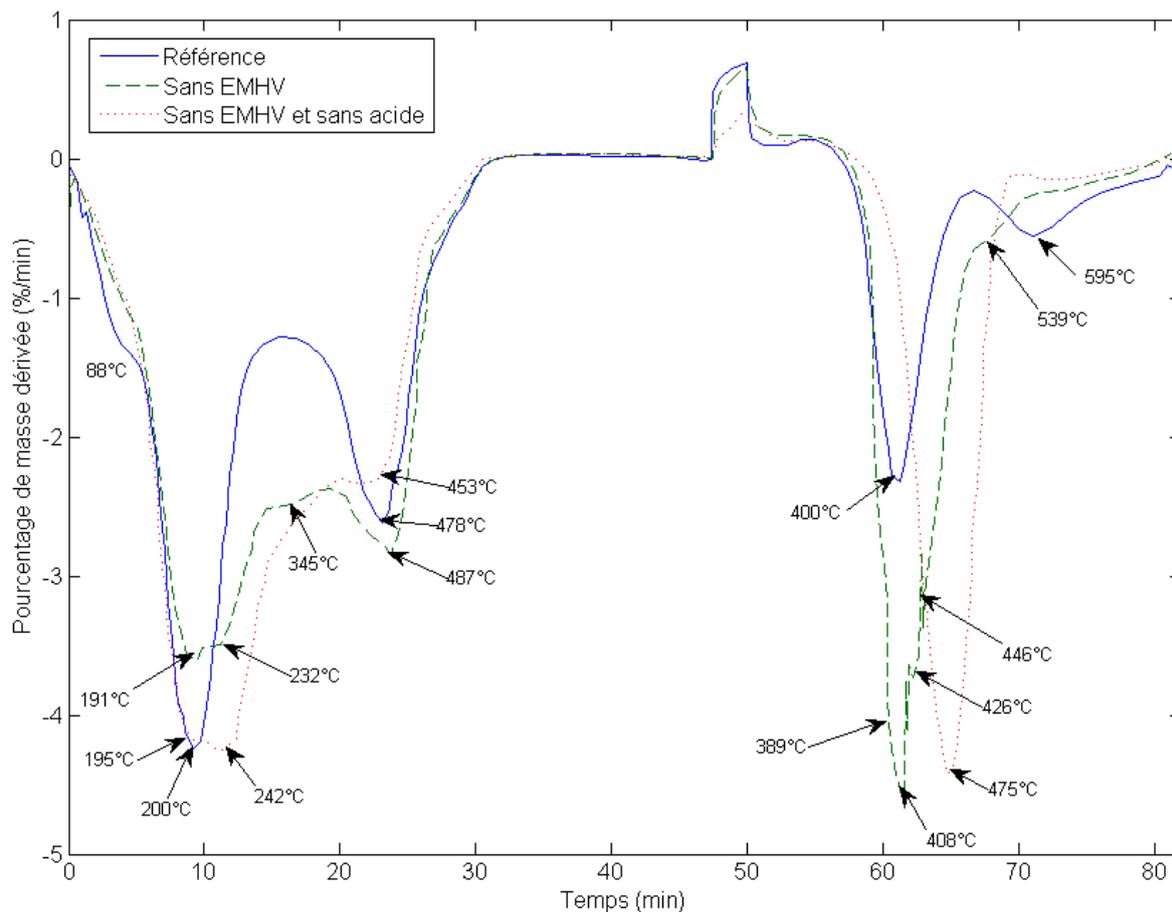


FIGURE 4.4.4 – Comparaison entre les thermogrammes (ATG) de la référence, de l’essai sans esters et de celui sans esters et sans acide

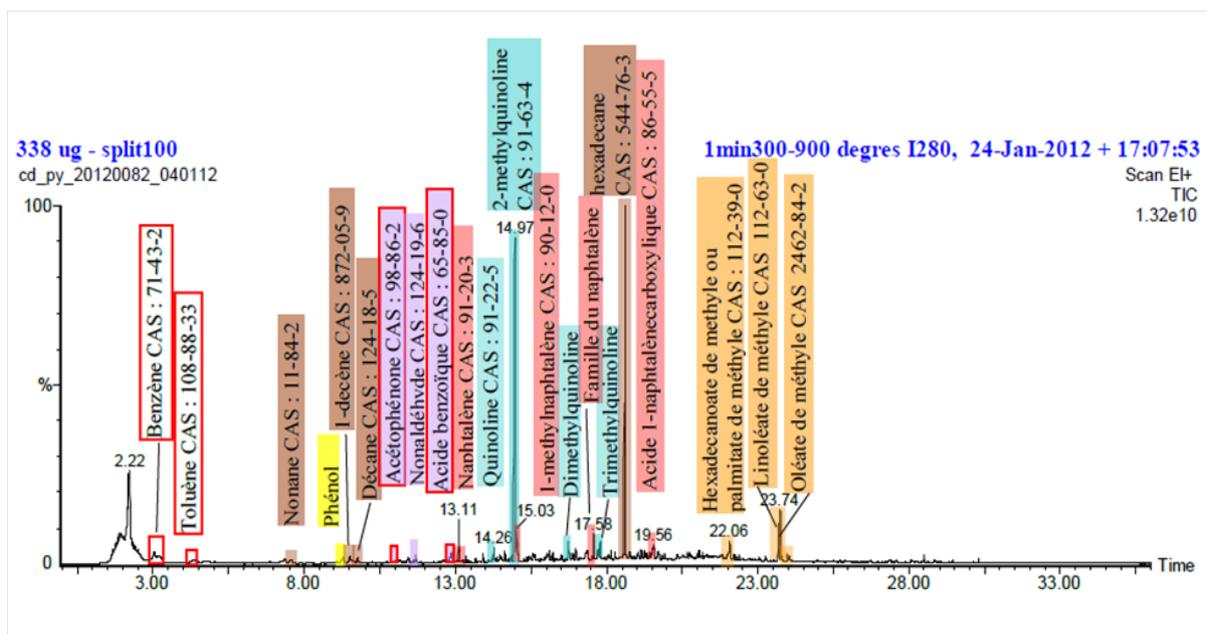


FIGURE 4.4.5 – Chromatogramme de l’essai D sans ester méthylique

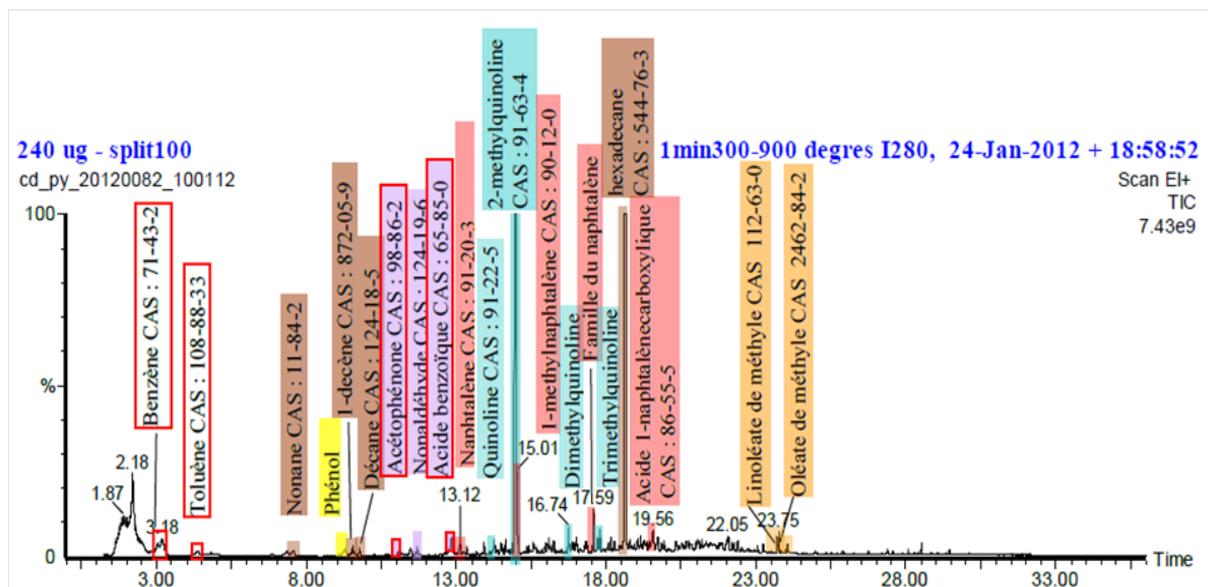


FIGURE 4.4.6 – Chromatogramme de l'essai E sans ester méthylique ni acide

#### 4.4.2 Impact du changement d'ester méthylique

Au fil des différents essais effectués tout au long de ma thèse, nous avons remarqué que la composition du mélange d'esters et surtout l'âge (vieillesse) de l'ester pouvait avoir un impact sur la formation du dépôt. Au moment de la validation du montage expérimental, les premiers essais d'encrassement ont été faits avec un mélange d'esters dit « mélange d'esters 1 » (provenant de chez PSA Peugeot Citroën). Le cliché de gauche sur la Fig. 4.4.7 montre ainsi un dépôt (relativement) important obtenu avec « mélange d'ester 1 » dans les conditions de « l'expérience 0 » (Tab. 4.2.2). Le mélange d'esters 1 ayant rapidement été consommé par nos essais préliminaires, PSA Peugeot Citroën nous a envoyé un nouveau flacon d'esters méthyliques d'huile végétale, dit « mélange d'esters 2 ». La même expérience d'encrassement effectuée cette fois avec le « mélange d'esters 2 » n'a cependant donné qu'un faible dépôt (cliché de droite sur la Fig. 4.4.7). Nous avons ainsi fait une analyse de ces deux mélanges par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Fig. 4.4.8). Le mélange d'ester 2 a plus de linoléate de méthyle (2 double liaisons carbone) que d'oléate de méthyle (1 double liaison carbone) comparé au mélange d'ester 1. Le mélange d'ester 2 est ainsi a priori plus réactif que le mélange d'ester 1. Comme nous l'avons vu précédemment, les réactions des esters et des alcènes sont en concurrence. On peut penser que si l'ester est moins réactif, les réactions des alcènes sont plus importantes menant à une plus grande quantité de polymères, de noir de carbone et donc de dépôt.

Précisons quand même ici que la compréhension de ce phénomène a impliqué de nombreux essais (étalés sur plusieurs mois), des expériences de vieillissement accéléré (à l'étuve) du mélange d'ester 2. Cette différence de réactivité est bien entendu compliquée et a ralenti l'aspect validation de *la répétabilité* du montage expérimental. Après quelques mois de stockage, le mélange d'ester 2 avait suffisamment vieilli et présentait une cinétique de réaction similaire à celle du mélange 1, générant ainsi des dépôts de même masse. **L'identification et la compréhension de ce phénomène de vieillissement n'est pas anodin du tout et a une importance capitale au niveau international étant donné la variabilité des carburants.**

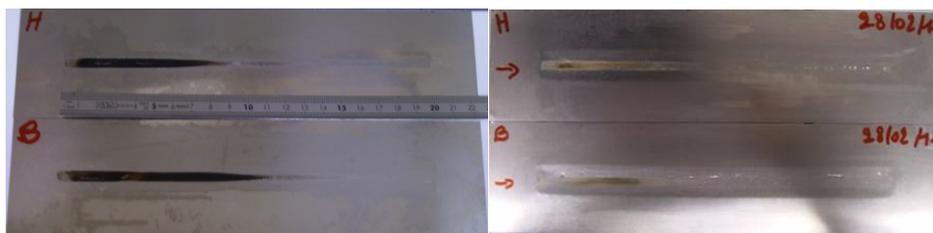


FIGURE 4.4.7 – Comparaison des dépôts des expériences avec EMHV 1 (à gauche) et EMHV 2 (à droite)

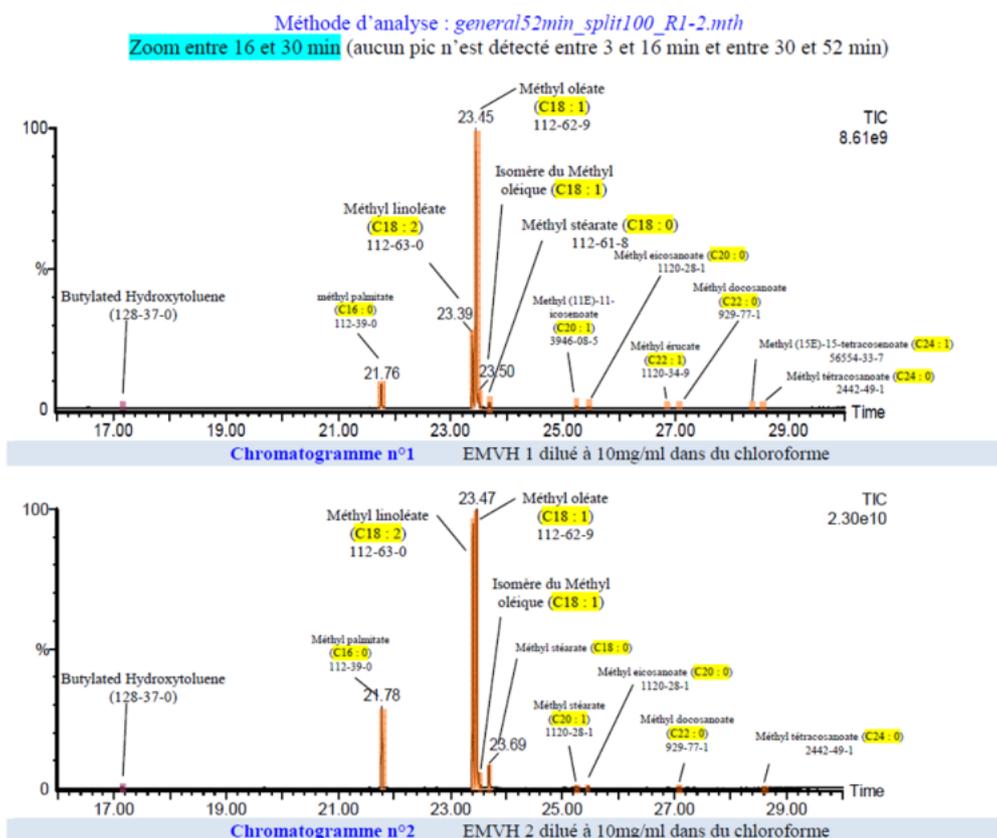


FIGURE 4.4.8 – Chromatogrammes GC/MS des mélanges d'esters méthyliques d'huiles végétales 1 et 2

### 4.4.3 Plan d'expérience sur les liquides

Dans cette section, on fait rapidement mention d'une série d'expériences en tube à essai faite sur les produits liquides à température ambiante : n-hexadécane, 1-dodécène, 1-méthylnaphtalène, EMHV et eau acidifiée. L'idée de ces expériences a été de déterminer quels produits sont susceptibles de former un nouveau produit (à température ambiante) afin de se donner une toute première idée sur la manière dont les différents produits injectés pouvaient réagir entre eux au cours des essais d'encrassement. Les mélanges sont déterminés selon le plan d'expérience du tableau 4.4.3. Les 8 essais sont répertoriés dans le tableau 4.4.4. Un neuvième essai est ajouté. Il correspond au mélange complet mais avec une eau sans acide afin de voir l'impact de ce dernier. Les solutions sont préparées en utilisant des micropipettes de 100-1000  $\mu\text{l}$  et de 1-10 ml avec respectivement 5  $\mu\text{l}$  et 0,1 ml d'incrément. Ces mélanges ont été laissés à température ambiante pendant plusieurs semaines (Fig. 4.4.9). On observe des tâches noires dans la

phase organique des tubes 5 et 8 (cf photo de la Fig. 4.4.10). Ceci ne se produit que dans les tubes contenant à la fois du méthylnaphtalène, de l'ester et de l'acide. On peut ainsi penser que de l'ester et/ou le méthylnaphtalène ont polymérisé et que l'acide sert de catalyseur. Après plusieurs mois, il n'y a pas eu de nouvelle évolution.

Essai	1	2	3	4=12	5=123
1	-	-	-	+	-
2	+	-	-	-	+
3	-	+	-	-	+
4	+	+	-	+	-
5	-	-	+	+	+
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-
8	+	+	+	+	+
Niveau	n-hexadécane	1-dodécène	1-méthylnaphtalène	EMHV	eau+acide
-	sans	sans	sans	sans	sans
+	avec	avec	avec	avec	avec

TABLE 4.4.3 – Plan d'expérience - Mélanges en tube à essai

Tube	n-hexadécane	1-dodécène	1-méthylnaphtalène	EMHV	eau+acide
1				x	
2	x				x
3		x			x
4	x	x		x	
5			x	x	x
6	x		x		
7		x	x		
8	x	x	x	x	x
9	x	x	x	x	eau seule
Quantité (mL)	0,550	0,415	0,260	0,635	8,5

TABLE 4.4.4 – Mélanges des tubes à essais

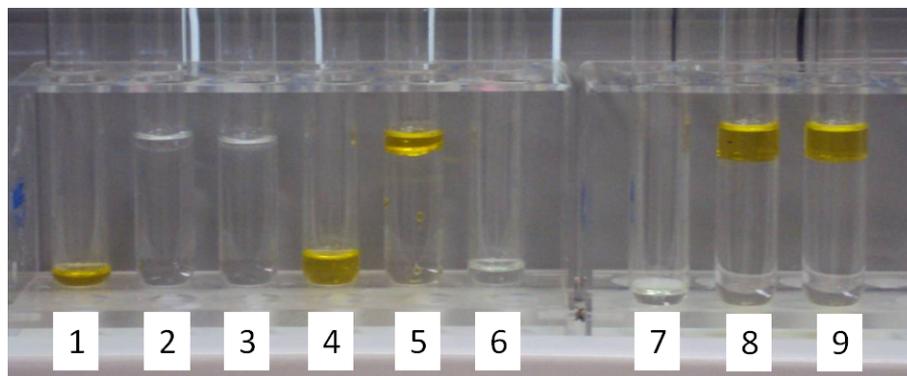


FIGURE 4.4.9 – Photo de l'ensemble des mélanges en tube à essai après quelques semaines

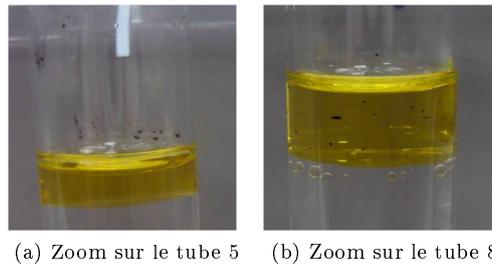


FIGURE 4.4.10 – Zoom sur les phases organiques des mélanges contenant des tâches noires

## 4.5 Synthèse

Dans la Sect. 4.2 de ce chapitre, nous avons validé le montage expérimental. Nous avons tout d'abord figé les conditions dans lesquelles nous allons faire nos essais d'encrassement en précisant s'il était nécessaire de conserver le monoxyde et le dioxyde de carbone dans le mélange injecté (pour des raisons de sécurité et de coût). Les dépôts générés étant similaires (masse et composition chimique), nous avons décidé de retirer le  $\text{CO}_2/\text{CO}$  du mélange injecté.

Ensuite nous avons vérifié que les dépôts formés correspondaient bien à ceux formés dans les boucles EGR des moteurs Diesel de PSA Peugeot Citroën. Les analyses thermogravimétriques (ATG) et PY/GC/MS ont montré que les dépôts formés avec notre montage expérimental étaient tout à fait représentatifs des dépôts observés par PSA Peugeot Citroën en situation moteur.

Enfin, nous avons vérifié la répétabilité de nos expériences. Nos « doublons » d'expériences sont bien similaires. Nos essais sont répétables. Le montage expérimental est validé. Dans les Sects. 4.3 et 4.4, nous avons présenté et interprété une série d'essais d'encrassement. Les tableaux 4.5.1 et 4.5.2 récapitulent les résultats principaux de nos plans d'expérience sur les conditions opératoires et sur la composition chimique du mélange de gaz.

Conditions	Masse	%MO/NC	Commentaires
Temps du cycle ↗	Influence indéterminée	+	Plus de molécules légères. Polymères plus lourds. Feuilletts graphitiques plus réactifs.
$\Delta T$ ↗	++		Fort impact de la thermophorèse
$T_g$ ↗	++	0	Fort $T_g$ favorise les réactions chimiques e.g., cokéfaction, polymérisation
$T_e$ ↘	+	+	Impact sur la condensation des produits. Polymérisation moins encouragée.
$Q_g$ ↗	0		Difficile d'avoir une tendance nette avec nos expériences (débits trop forts)

TABLE 4.5.1 – Tableau récapitulatif de l'impact des conditions opératoires

Composé	Masse	%MO/NC	Commentaires
Esters	-	+	rôle de « dispersant ». Inhibe les réactions des alcènes (réactions concurrentes).
Alcènes	++	-	molécules menant à la formation des polymères et des précurseurs de suie
Acide	+	-	rôle de catalyseur

TABLE 4.5.2 – Tableau récapitulatif du rôle de chaque composé chimique

# Modélisation

Dans ce chapitre nous cherchons à modéliser l'évolution du dépôt au cours du temps par détection de la variation du coefficient de transfert thermique global, qui est directement liée à l'ajout de la résistance thermique du dépôt à celle de la paroi. La démarche est présentée sous forme de logigramme (cf. figure 5.0.1). Dans un premier temps, nous écrivons un modèle 1D représentant les échanges de chaleur dans l'échangeur et qui sert aussi à son dimensionnement. Cependant, les lois de corrélation de Nusselt utilisées dans ce code 1D sont généralement appliquées à de simples géométries. Un modèle 3D est donc nécessaire pour déterminer plus précisément ces paramètres. Les nombres de Nusselt côté eau et côté gaz (dans la direction eau-gaz), et par conséquent le coefficient de transfert thermique correspondant, sont identifiés et cela permet une simplification du modèle 1D. Néanmoins le coefficient côté gaz dans la direction gaz-air reste inconnu. Nous cherchons alors à l'identifier à partir des données expérimentales de températures. Deux méthodes sont testées. La première consiste à calculer le coefficient à partir des mesures de températures issues des thermocouples situés en entrée et sortie d'échangeur. La deuxième méthode utilise les mesures de champ de températures en surface d'échangeur. Par méthode inverse, nous pouvons estimer l'évolution du coefficient d'échange thermique moyen dans le gaz.

## 5.1 Problème étudié et nombres adimensionnels

### 5.1.1 Système étudié

Notre système est défini par une géométrie simplifiée de l'échangeur à contre-courant (cf. figure 5.1.1), car nous ne prenons pas en compte l'entrée et la sortie circulaire (des tubes connectés à l'échangeur). Il est donc constitué d'un tube central de section rectangulaire ( $5 \times 15 \text{ mm}^2$ ) et de 20 cm de long dans lequel s'écoule le mélange de gaz. De chaque côté sont situés deux tubes de dimension  $15 \times 30 \times 200 \text{ mm}^3$  et 1,7 mm d'épaisseur dans lesquels de l'eau circule à contre-courant du gaz. Deux plaques de 0,5 mm d'épaisseur encadrent les tubes d'eau et permettent de former le tube central.

Bien que cette thèse soit essentiellement expérimentale, il nous est apparu nécessaire d'utiliser l'outil de simulation numérique, notamment lors des phases de dimensionnement de l'échangeur et pour l'exploitation des mesures expérimentales liées à la thermique du dispositif. Nous avons donc construit un modèle simplifié qui permet la détermination de l'évolution du coefficient global d'échange (liée à l'épaisseur du dépôt) à partir des résultats expérimentaux.



FIGURE 5.0.1 – Logigramme représentant les différentes étapes qui ont mené à la détermination des coefficients de transferts thermiques, dépendants de l'épaisseur du dépôt d'encrassement

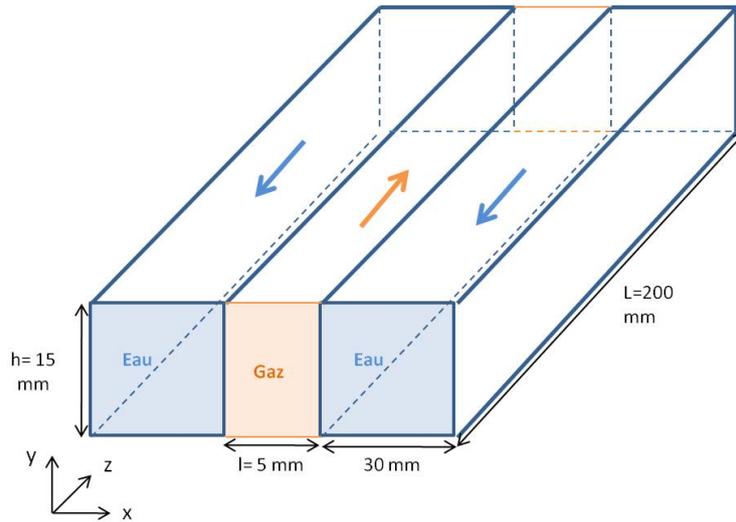


FIGURE 5.1.1 – Système tridimensionnel de l'échangeur

### 5.1.2 Traduction en équations

La simulation d'un écoulement fait appel à la résolution des équations de Navier-Stokes :

$$\rho \left( \frac{\delta \vec{V}}{\delta t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \eta \Delta \vec{V} \quad (5.1.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique ( $kg.m^{-3}$ ),  $\vec{V}$  le vecteur vitesse,  $P$  la pression (Pa),  $\vec{g}$  le vecteur gravité ( $m.s^{-2}$ ) et  $\eta$  la viscosité du fluide ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ).

Pour le suivi des échanges de chaleur, nous résolvons l'équation de l'énergie :

$$\rho C_p \left[ \frac{\delta T}{\delta t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \cdot T \right] = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (5.1.2)$$

où  $C_p$  est la capacité calorifique ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ),  $T$  est la température (K) et  $\lambda$  la conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Nous supposons que nous n'avons pas de dissipation visqueuse et de terme source dans notre cas.

Normalement nous devrions aussi simuler le transfert de masse avec les équations de Stefan-Maxwell ou de Fick. Cependant, il faut un temps très long avant que l'apport de masse modifie les transferts thermiques et l'écoulement. C'est pourquoi nous négligeons cet aspect.

### 5.1.3 Étude de quelques grandeurs caractéristiques

Pour les premiers calculs, nous prenons les valeurs de l'air pour le mélange de gaz, car ses propriétés sont bien connues, et celles de l'eau.

Les propriétés de l'air sont choisies à une température moyenne de 227°C (500K) et celles de l'eau à 18°C (cf. tableau 5.1.1). Le gaz pourra être injecté à un débit massique de 0,1 à 3 g/s, soit des vitesses de 2 à 57 m/s. L'eau circule à un débit de 3L/min, soit 0,1m/s, lors des premières expériences (avant l'utilisation du cryothermostat).

Propriétés	air (227°C)	eau (18°C)
$\rho$ ( $kg.m^{-3}$ )	0,7	1000
$\mu$ ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ )	$3.10^{-5}$	$1,05.10^{-3}$
$\lambda$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	0,04	0,6
$C_p$ ( $J.K^{-1}.kg^{-1}$ )	1100	4180

TABLE 5.1.1 – Propriétés de l'air et de l'eau

De ces informations, on peut déduire plusieurs nombres adimensionnels caractéristiques des phénomènes physiques étudiés.

### 5.1.3.1 Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds permet de connaître le type d'écoulement : laminaire ou turbulent. Il représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. On considère que le nombre de Reynolds est inférieur à 2000 pour un régime laminaire et supérieur à 3000 pour le régime turbulent. Entre les deux on peut parler de régime intermédiaire.

$$Re = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (5.1.3)$$

où V est la vitesse (m/s) et d la dimension caractéristique (m), le diamètre hydraulique des tubes dans notre cas.

Compte-tenu des caractéristiques des fluides (cf. tableau 5.1.1) et des conditions opératoires, le Reynolds du gaz varie entre 396 et 11290. Nous passons d'un régime laminaire à un régime turbulent en augmentant le débit. Le nombre de Reynolds côté eau vaut 1900, l'écoulement est laminaire.

### 5.1.3.2 Le nombre de Prandtl

Le nombre de Prandtl représente le rapport entre la viscosité cinématique (diffusivité de quantité de mouvement) et la diffusivité thermique.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{\rho C_p}{\lambda} = \frac{\nu}{\alpha} \quad (5.1.4)$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique (Pa.s),  $C_p$  la chaleur spécifique (J/kg/K),  $\rho$  la masse volumique ( $kg.m^{-3}$ ),  $\nu$  la viscosité cinématique ( $m^2/s$ ) et  $\alpha$  la diffusivité thermique ( $m^2/s$ ).

Le nombre de Prandtl du gaz vaut 0,77 et celui de l'eau 7,3 en prenant les données du tableau 5.1.1.

### 5.1.3.3 Le nombre de Nusselt

Le nombre de Nusselt caractérise les échanges thermiques. Il représente le rapport entre le transfert thermique par convection et le transfert par conduction. Si la conduction et la convection sont du même ordre de grandeur, alors le nombre de Nusselt sera de l'ordre de l'unité. Une prédominance de la convection (due par exemple au régime turbulent du mélange de gaz) aura pour conséquence de faire tendre le nombre de Nusselt vers  $+\infty$  et il tendra vers 0 si au contraire la conduction domine ou si le système est adiabatique.

$$Nu = \frac{hd}{\lambda} \quad (5.1.5)$$

où  $h$  est le coefficient de transfert thermique ( $W/m^2/K$ ),  $d$  la dimension caractéristique (m) (diamètre hydraulique par exemple) et  $\lambda$  la conductivité thermique ( $W/m/K$ ).

Il n'est pas possible de calculer pour l'instant le nombre de Nusselt, ne connaissant pas le coefficient de transfert thermique. Il sera calculé ultérieurement (cf. section 5.3.2).

## 5.2 Modèle 1D

### 5.2.1 Présentation du modèle 1D

La formulation de ce modèle est très classique puisqu'elle s'appuie sur des équations de bilans d'énergie faisant apparaître des potentiels d'échanges (écart de température) et des coefficients de transfert. Il s'écrit sous la forme d'un système algébro-différentiel à 4 équations dont la résolution est assurée par une méthode de Gear à ordre et pas variables couplée à un solveur d'équation.

Pour les gaz :

$$\frac{\partial}{\partial t}(H^g \rho_g S_g) + V_g \frac{\partial}{\partial x}(H^g \rho_g S_g) = -2A_{ga} U_{ga}(T_g - T_a) - 2A_{ge} U_{ge}(T_g - T_e) \quad (5.2.1)$$

$$H^g - \int_{T_0}^{T_g} C_{p_g} dT = 0 \quad (5.2.2)$$

Pour l'eau :

$$\frac{\partial}{\partial t}(H^e \rho_e S_e) + V_e \frac{\partial}{\partial x}(H^e \rho_e S_e) = -A_{ge} U_{ge}(T_e - T_g) - 3A_{ea} U_{ea}(T_e - T_a) \quad (5.2.3)$$

$$H^e - \int_{T_0}^{T_e} C_{p_e} dT = 0 \quad (5.2.4)$$

Dans ces équations, les variables sont :

- $H^g$  : l'enthalpie massique du gaz (J/kg)
- $H^e$  : l'enthalpie massique de l'eau (J/kg)
- $T_g$  : la température moyenne du gaz (K)
- $T_e$  : la température moyenne de l'eau (K)

Les données étant les suivantes :

- $\rho_g$  : la masse volumique du gaz ( $kg/m^3$ )
- $\rho_e$  : la masse volumique de l'eau ( $kg/m^3$ )
- $S_g$  : la section pour le gaz ( $m^2$ )
- $S_e$  : la section pour l'eau ( $m^2$ )
- $V_g$  : la vitesse du gaz (m/s)  $\left(= \frac{Q_g}{\rho_g S_g}\right)$
- $V_e$  : la vitesse de l'eau (m/s)  $\left(= \frac{Q_e}{\rho_e S_e}\right)$
- $T_a$  : la température ambiante (K) ;
- $C_{pg}$  : la capacité calorifique du gaz (J/kg/K)
- $C_{pe}$  : la capacité calorifique de l'eau (J/kg/K)
- $A_{ga}$  : la dimension caractéristique de la zone d'échange entre le gaz et l'air (m) ambiant (cf. figure 5.2.1). On lui associe le coefficient de transfert  $U_{ga}$  correspondant ( $W/m^2/K$ )
- Idem pour la zone d'échange entre le gaz et l'eau pour  $A_{ge}$  et  $U_{ge}$
- Idem pour la zone d'échange entre l'eau et l'air ambiant pour  $A_{ea}$  et  $U_{ea}$

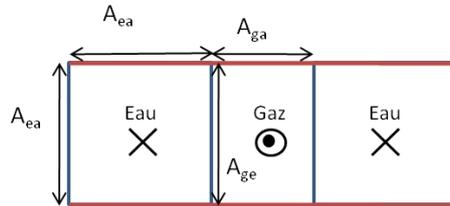


FIGURE 5.2.1 – Dimensions caractéristiques de l'échangeur

Les équations 5.2.1 et 5.2.3 constituent la composante différentielle du modèle tandis que 5.2.2 et 5.2.4 sont des équations dites de fermetures permettant de tenir compte aisément de la variation des capacités calorifiques des phases en fonctions de leur température. La résolution de ce problème algèbro-différentiel conduit à l'évolution des températures et enthalpies des gaz et de l'eau en fonction de l'abscisse curviligne  $x$ . Les équations 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 et 5.2.4 sont écrites dans le programme Matlab™ et représentent les échanges thermiques du gaz et de l'eau. On suppose en première approximation que les capacités calorifiques sont constantes.

Dans cette formulation, la plupart des données nécessaires à la simulation sont d'ores et déjà connues : dimensions caractéristiques, conditions opératoires et capacités calorifiques. Dans un premier temps, nous avons évalué ces coefficients de transfert en choisissant des corrélations en Nusselt issus de la littérature [46]. Ces choix ont été effectués dans le souci d'éviter tout sous-dimensionnement de l'échangeur. Ce code (pris dans le cas simplifié du régime stationnaire) permet tout d'abord d'évaluer les dimensions de l'échangeur avant sa conception. Dans un second temps une analyse dimensionnelle est effectuée afin de déterminer l'ordre de grandeur des nombres de Nusselt (cf. section 5.3.2) et d'en déduire les coefficients de transferts correspondants.

## 5.2.2 Dimensionnement de l'échangeur

La longueur du premier prototype d'échangeur a été déterminée à l'aide du code 1D présenté avant. Tout d'abord, il a fallu déterminer les conditions expérimentales représentatives d'une boucle EGR. Le débit massique est dans la gamme de 0,1 à 2,5 g/s . En entrée d'échangeur, nous choisissons une température d'environ 350°C, la température de sortie sera dépendante du débit d'eau, de sa température

et de l'encrassement. Trois températures d'études sont choisies pour l'échangeur. Tout d'abord, une température d'eau de 20°C, condition assez drastique, est choisie pour se placer dans des conditions favorables à l'encrassement. Cependant, habituellement elle est plutôt à une température autour de 90°C et elle peut être à 35°C dans des conditions de sur-refroidissement de l'échangeur. Pour compléter l'étude, des simulations sont faites aussi à 60 et 90°C.

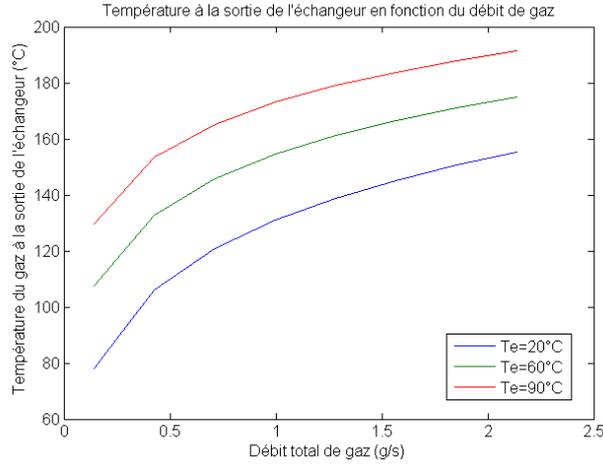
Ce programme détermine dans un premier temps la variation de différentes propriétés des gaz ou de l'eau ( $\rho$ ,  $C_p$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$ ) et du matériau utilisé pour fabriquer l'échangeur, en fonction de la température. Il permet ensuite d'évaluer les températures de sortie du gaz et de l'eau de l'échangeur ainsi que sa longueur, en imposant un certain nombre de conditions initiales. Dans un premier temps, nous avons choisi l'air car nous n'avions pas encore la possibilité de calculer les propriétés du mélange. Le logiciel Simulis Thermodynamics (ProSim<sup>TM</sup>) nous a permis de les déterminer ultérieurement.

Il convient ici de rappeler que cette étape de dimensionnement devait tenir compte d'un certain nombre de contraintes concernant notamment les débits passants (gamme de E), les températures de sortie des gaz à atteindre (performance de l'échangeur). Ainsi une étude paramétrique sur les dimensions caractéristiques de l'échangeur a été réalisée dans le but de trouver un compromis acceptable pour effectuer un plan d'expériences dans des conditions proches de celles d'une véritable boucle EGR tout en permettant une mesure correcte des champs de température IR à la surface de l'échangeur. En effet, comme il s'agit d'obtenir l'évolution de la température le long de l'échangeur (de  $x=0$  à  $x=L$ ), il faut avoir une largeur de canal ( $l$ ) qui permet d'avoir suffisamment de signal. Enfin, la hauteur du canal a été choisie pour atteindre la gamme de Reynolds souhaitée. Le tableau 5.2.1 présente les résultats de cette étude paramétrique.

Paramètre étudié	Évolution avec la vitesse maximale	Évolution avec $T_{e,in}$	Influence de la géométrie
$Q_g$	Linéaire	Aucune influence	Débits plus élevés en géométrie "carré"
$T_{g,out}$	A forte vitesse, $T_{gaz,sortie}$ augmente plus lentement	$T_{g,out}$ plus élevée avec $T_{e,in}$ élevée	La géométrie rectangulaire permet d'avoir une température plus basse
$T_{e,out}$	Aucune influence	$T_{e,in} \approx T_{e,out}$	Aucune influence
$\Delta T_{g,out}$	A forte vitesse, $\Delta T_{g,s}$ augmente plus lentement	$\Delta T$ plus grand avec une température de l'eau plus faible	$\Delta T$ plus important avec la géométrie rectangulaire
Enthalpie	Évolution plus rapide à faible vitesse; A forte vitesse, linéaire	Enthalpie plus importante à basse température	Enthalpie légèrement plus élevée avec la géométrie rectangulaire
Efficacité	L'efficacité diminue avec la vitesse - évolution plus rapide à faible vitesse	Échangeur légèrement plus efficace avec $T_{e,in}$ plus élevée	La géométrie rectangulaire est plus efficace

TABLE 5.2.1 – Tableau récapitulatif des simulations de dimensionnement de l'échangeur

A partir de ces résultats, l'évolution de la température de gaz en sortie de l'échangeur est tracée en fonction du débit total de gaz pour les trois températures d'eau de refroidissement. On note que la simulation donne une température de gaz de 150°C en sortie d'échangeur avec une température d'eau de refroidissement de 20°C (température d'eau que nous utilisons lors de nos premiers essais) et pour un débit de gaz total d'environ 2,2 g/s, (cf. figure 5.2.2). Un prototype de 40cm de long semble adéquat pour faire les premiers essais expérimentaux, on obtient une température de sortie de gaz qui se situe entre 100 et 150°C, ce qui correspond au cahier des charges d'une boucle EGR.


 FIGURE 5.2.2 –  $T_{gaz,sortie}$  (°C) en fonction de la vitesse maximale (m/s)

Les tests expérimentaux effectués sur les premiers prototypes de 40cm de long ont montré un sur dimensionnement, la température des gaz en sortie d'échangeur étant trop basse ( $\approx 45^\circ\text{C}$ ). Il a donc été choisi de diminuer sa longueur à 20cm afin d'essayer d'obtenir une température de gaz en sortie comprise entre 100 et  $150^\circ\text{C}$ . Ces écarts par rapport à la simulation sont liés à l'approximation des valeurs de coefficients de transfert, les corrélations de  $Nu=f(E,Pr)$  étant volontairement sous-évaluées. En effet, notre échangeur n'est pas typique et on s'éloigne donc des géométries classiques. On maîtrise mal, par exemple, l'impact de l'inertie thermique liée à la masse importante de l'échangeur et on ne peut pas estimer facilement les transferts dus à la convection forcée de l'air aspiré par la hotte. C'est pourquoi un modèle 3D a été mis en place pour améliorer l'estimation de ces coefficients.

## 5.3 Modèle 3D

### 5.3.1 Conditions de calcul

#### 5.3.1.1 Les équations de la chaleur

Les équations de la chaleur sont écrites pour l'eau et le gaz en prenant en compte les trois directions x, y et z. Elles sont résolues en régime instationnaire. L'écoulement des gaz se fait selon l'axe Oz et celui de l'eau dans la direction opposée (voir figure 5.3.1).

$$\frac{\partial T_g}{\partial T} = D_g \left( \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} \right) - V_g \frac{\partial T_g}{\partial z} \quad (5.3.1)$$

$$\frac{\partial T_e}{\partial T} = D_e \left( \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_e}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} \right) - V_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \quad (5.3.2)$$

avec

$T_g$  et  $T_e$  : températures du gaz et de l'eau (K)

$D_g$  et  $D_e$  : diffusivités du gaz et de l'eau ( $m^2/s$ )

$V_g$  et  $V_e$  : vitesses du gaz et de l'eau (m/s)

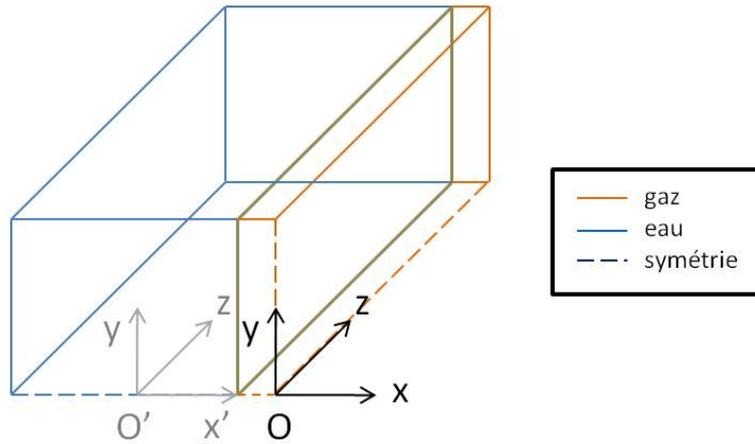


FIGURE 5.3.1 – Définition de la géométrie de l'échangeur étudié

### 5.3.1.2 Les conditions limites

Dans ce code 3D, nous ne traitons qu'un quart du domaine (cf. figure 5.3.1), car il existe 2 plans de symétrie. On détaille les conditions de symétrie puis les autres conditions limites pour le gaz puis pour l'eau.

Le gaz circule dans un tube de dimension  $2L_{xg} \times 2L_y \times L_z$  (soit  $l \times h \times L$ ). L'eau circule dans un tube de dimension  $2L_{xe} \times 2L_y \times L_z$ . On distingue deux types de conditions. En ce qui concerne les symétries, on a :

$$\text{En } x=0, \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ (gaz)}$$

$$\text{En } y=0, \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \text{ (gaz et eau)}$$

Pour les conditions limites, côté gaz, on a :

$$\text{En } x = -L_{xg}, -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-L_{xg}} = -\lambda_p \frac{T_{x=-L_{xg}} - T_{x'=L_{xe}}}{e_p} \quad : \text{Condition limite de flux à la paroi côté eau}$$

$$\text{En } y = L_y, -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L_y} = \frac{1}{\frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_{air}}} [T_{y=L_y} - T_\infty] \quad : \text{Condition limite de flux à la paroi côté air (haut)}$$

avec :

$\lambda_g$  et  $\lambda_p$  : les conductivités thermiques du gaz et de la paroi (W/m/K)

$e_p$  : l'épaisseur de la paroi (m)

$h_{air}$  : le coefficient de résistance au transfert dans l'air environnant (W/m<sup>2</sup>/K)

$T_\infty$  : la température moyenne de l'air environnant

Pour les conditions limites, côté eau, on a :

$$\text{En } x' = L_{xe}, -\lambda_e \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x'=L_{xe}} = -\lambda_p \frac{T_{x=-L_{xg}} - T_{x'=L_{xe}}}{e_p} \quad : \text{Condition limite de flux à la paroi côté gaz}$$

$$\text{En } x' = -L_{xe}, -\lambda_e \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{x'=L_{xe}} = \frac{1}{\frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_{air}}} [T_{x'=-L_{xe}} - T_\infty] \quad : \text{Condition limite de flux à la paroi côté air}$$

$$\text{En } y = L_y, -\lambda_e \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L_y} = \frac{1}{\frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{1}{h_{air}}} [T_{y=L_y} - T_\infty] \quad : \text{Condition limite de flux à la paroi côté air}$$

avec  $\lambda_e$  la conductivité thermique de l'eau (W/m/K)

La température est imposée pour le gaz en  $z=0$ . Nous avons une condition aux limites de Neumann (ou libre) pour l'eau. En  $z=L$ , c'est le contraire.

### 5.3.1.3 Vitesse dans le cas d'un écoulement laminaire

Pour un écoulement laminaire dans un tube de section rectangulaire rectangulaire, les équations de Navier-Stokes ont une solution analytique reposant sur l'utilisation de transformation Intégrale (Laplace selon x et Fourier selon y) qui dépendent des caractéristiques géométriques ( $L_x, L_y$ ), du gradient de pression imposé ( $\frac{dP}{dz}$ ) et de la viscosité du fluide  $\mu$ .

Ainsi, on obtient comme expression de la vitesse selon z :

$$V(y, x) = \frac{S.(L_y^2 - y^2)}{2} - \frac{16.S.L_y^2}{\pi^3} \cdot \sum_{n=0}^{+\infty} \left[ \frac{(-1)^n \cdot \cos(\alpha_n \cdot y)}{(2n + 1)} \cdot \frac{\cosh(\alpha_n \cdot x)}{\cosh(\alpha_n \cdot L_x)} \right] \quad (5.3.3)$$

avec  $\alpha_n = \frac{(2n+1) \cdot \pi}{2L_y}$  et S, le terme source, qui vaut  $-\frac{1}{\mu} \frac{dP}{dz}$ .

La figure 5.3.2 présente le profil de vitesse.

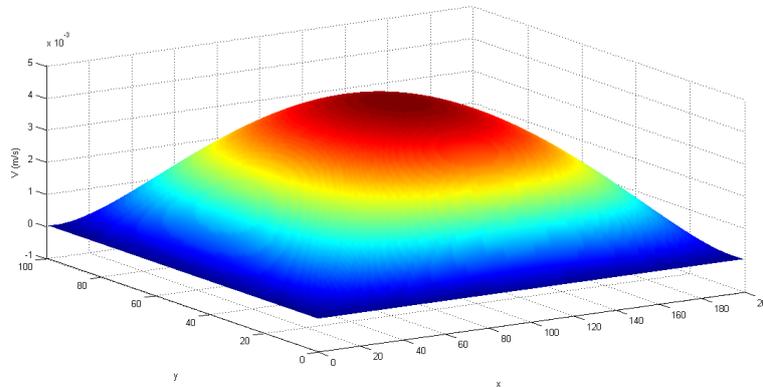


FIGURE 5.3.2 – Profil dans une section rectangulaire

### 5.3.1.4 Résolution des équations

Le problème numérique comporte quelques dizaines de milliers d'équations. L'approximation des gradients et laplaciens est effectuée par l'utilisation d'un schéma de discrétisation spatiale compact d'ordre 4. Comme les propriétés des fluides sont indépendantes de la température, la résolution de ce jeu d'équations en régime permanent conduit donc à l'inversion d'un système linéaire de grande taille.

### 5.3.2 Calculs des nombres de Nusselt

La modélisation des coefficients de transfert dans un échangeur fait l'objet d'une littérature fournie depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle ([47] [48] [49] [50]), pour un grand nombre de géométries et d'écoulement (laminaire, turbulent, avec ou sans changement de phase...). Il est établi que le coefficient local global d'échange U résulte quasi-systématiquement de 3 contributions. Ainsi, pour une géométrie plane :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h^I} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{h^E} \quad (5.3.4)$$

avec

$U$  : coefficient global d'échange ( $W/m^2/K$ )

$h^I$  : résistance au transfert côté interne ( $W/m^2/K$ )

$h^E$  : résistance au transfert côté externe ( $W/m^2/K$ )

$e$  : épaisseur de la paroi (m)

$\lambda$  : conductivité thermique ( $W/m/K$ )

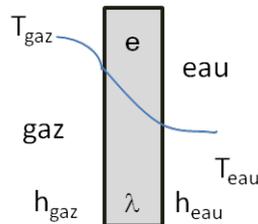


FIGURE 5.3.3 – Coefficients de transfert - Cas d'une géométrie plane

C'est un modèle de résistance thermique en série où  $h^I$  désigne la résistance au transfert intégrant la forme de l'écoulement côté interne (par exemple le gaz),  $h^E$  celle intégrant la forme de l'écoulement côté externe (l'eau ou l'air ambiant) et une dernière contribution due à la paroi séparant les deux fluides, qui dépend de son épaisseur  $e$  et de sa conductivité thermique supposée connue. Il faut noter que  $e/\lambda$  peut être vue comme une résistance équivalente à une paroi multicouche. Il n'est pas question ici de faire une revue complète des corrélations décrivant  $h^I$  et  $h^E$ , d'autant plus que la géométrie particulière de notre échangeur et la nature différente des types de transfert entre les différentes parois (verticale ou horizontale) ne cadre pas avec les corrélations que l'on peut trouver dans la littérature. Tout au plus peut-on écrire que :

$$Nu = f(Re, Pr) = a + bRe^\alpha Pr^\beta \quad (5.3.5)$$

Où  $Nu$  désigne le nombre de Nusselt,  $Re$  le nombre de Reynolds et  $Pr$  le nombre de Prandtl.

Les nombres de Reynolds et de Prandtl sont déterminés pour l'eau et le gaz au début de chaque calcul à partir des caractéristiques des produits et de leur vitesse. Le nombre de Nusselt est calculé avec la formule du Nusselt local. La variation de température entre la paroi et un intervalle  $\partial y$  très proche de la paroi est prise à différents points de l'axe  $z$  le long de l'écoulement :

$$Nu_{local} = \frac{\partial T^+}{\partial y^+} \quad (5.3.6)$$

où  $T^+ = \frac{T - T_p}{T_{inf} - T_p}$  et  $y^+ = \frac{y}{r}$

avec  $T$  la température au point  $y$  (K),  $T_p$  la température à la paroi (K),  $T_{inf}$  la température au milieu du tube (K) et  $r$  la demie largeur dans la direction choisie (m).

Dans le cas présenté, une température de gaz de  $200^\circ C$  est imposée en entrée d'échangeur et l'eau est à  $20^\circ C$ . Les conditions opératoires sont indiquées avec les nombres de Reynolds et de Prandtl (cf. tableau 5.3.1). Pour ces calculs nous ne nous plaçons pas dans les conditions opératoires, nous choisissons de nous mettre dans un cas où les écoulements sont laminaires. Cela nous permet, entre autre, de voir une

évolution de température au niveau de l'eau et de dégager des premières tendances. En réalité le nombre de Reynolds pour l'eau est environ 2000 fois plus grand, ce qui implique que nous pouvons supposer que la température de l'eau à la paroi est constante.

Les profils de température obtenus sont présentés en trois dimensions sur les figures 5.3.4 et 5.3.5.

tube	Re	Pr
gaz	1667	1,2
eau	0,9	7

TABLE 5.3.1 – Nombres de Reynolds et de Prandlt utilisés dans l'exemple

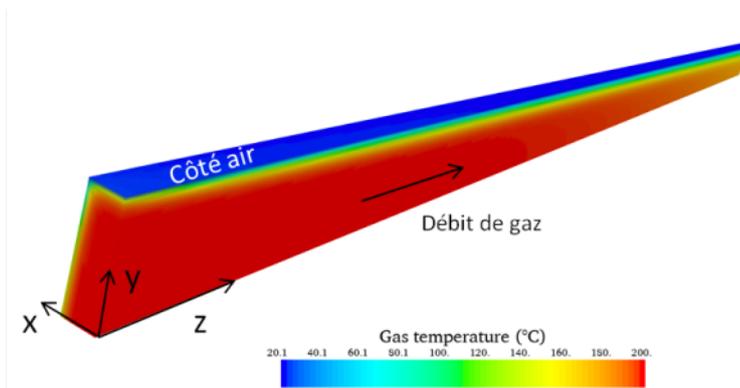


FIGURE 5.3.4 – Profils de température pour le gaz

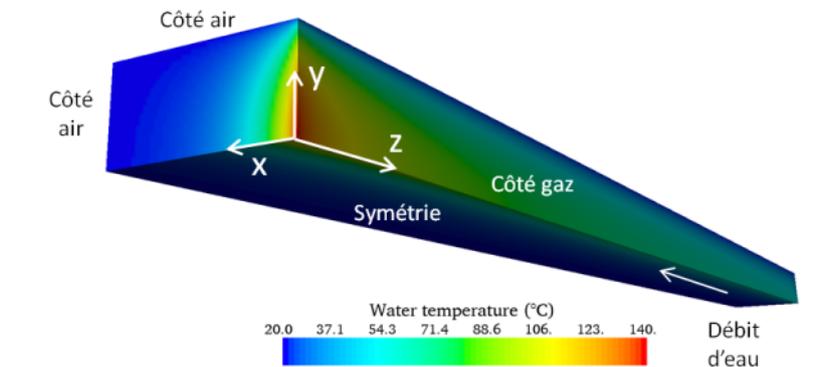


FIGURE 5.3.5 – Profils de température pour l'eau

Les premiers résultats de simulation 3D ont permis de déterminer les nombres de Nusselt. On peut estimer que le nombre de **Nusselt côté eau** est le même dans les quatre directions (eau-gaz et eau-air) et vaut **3,88** (cf. figure 5.3.6). Le nombre de **Nusselt côté gaz**, dans la direction gaz-eau, vaut environ **2,42** (cf. figure 5.3.7). Cette simulation ne nous permet pas par contre d'estimer précisément le Nusselt côté gaz dans la direction gaz-air. Pour cela, nous devons utiliser les données expérimentales issues des thermocouples et/ou des champs de températures en surface.

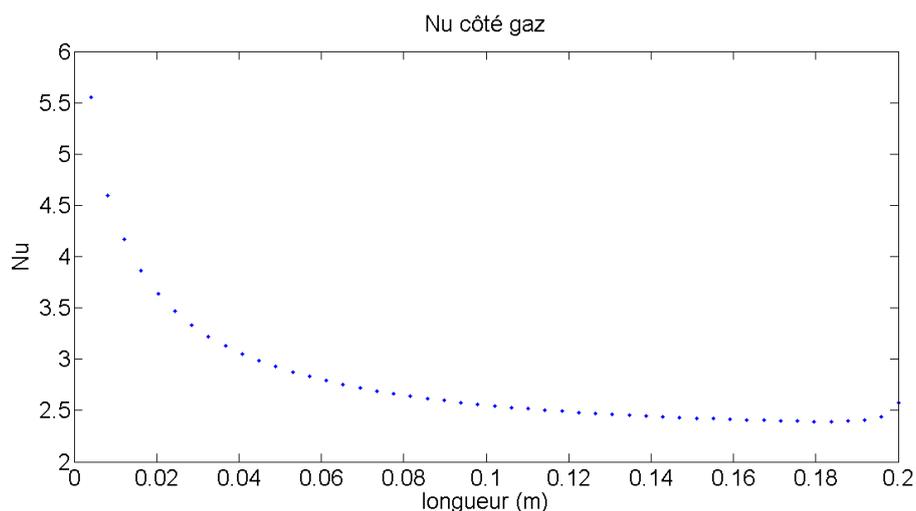


FIGURE 5.3.6 – Nu calculé côté gaz, direction eau-gaz

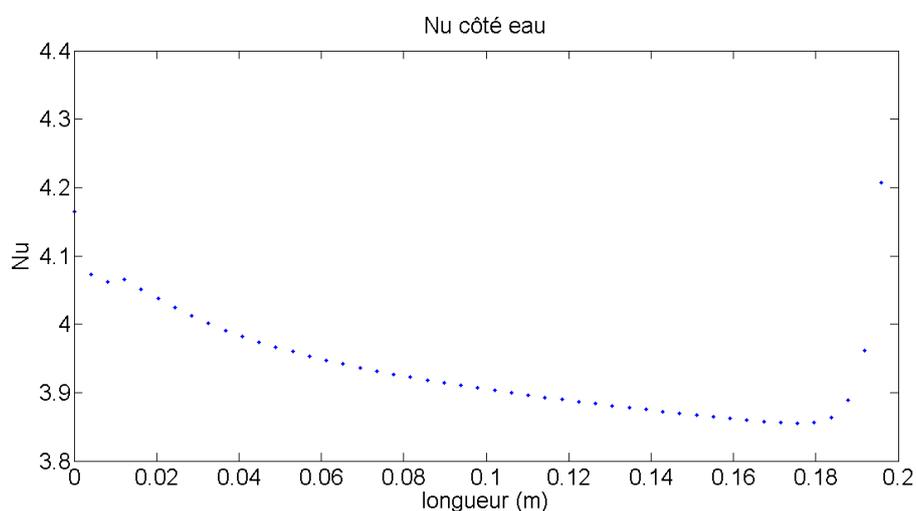


FIGURE 5.3.7 – Nu côté eau

### 5.3.3 Interprétation des simulations

A ce stade, nous pouvons dresser un premier bilan de cette étude numérique :

- Comme vu dans la section 5.3.2, la valeur du Nusselt côté eau est de 3,88, mais pour un Reynolds ne correspondant pas du tout aux conditions opératoires, cette valeur (0,9) ayant été choisie pour faire apparaître une variation de température à la paroi côté eau. Ainsi, lorsque l'on impose un Reynolds nominal, le résultat du calcul nous permet d'affirmer que l'on peut utiliser l'hypothèse simplificatrice d'une température imposée à la paroi. D'ailleurs on retrouve bien un Nusselt proche de 3,66. Cette valeur est connue dans la littérature pour représenter les échanges thermiques à température de paroi uniforme. De plus, les résultats expérimentaux le confirment. L'écart de température de l'eau entre l'entrée et la sortie de l'échangeur est inférieure à un degré.
- Dans ce premier code 3D, il n'est pas possible de prendre en compte la particularité de la géométrie d'entrée de notre échangeur : arrivée d'un tube circulaire dans un tube de section rectangulaire. Les champs de température en surface de l'échangeur issus des expérimentations ne présentent pas un

maximum de température en entrée (cf. figure 3.10.1a dans la section 3.10). Il est décalé de quelques millimètres. La typologie de l'écoulement en est probablement la cause (cf. figure 5.3.8). Une réponse pourrait nous être fournie par les logiciels COMSOL<sup>®</sup> ou Thétis (développé au TREFLE-I2M) qui permettent de travailler dans des géométries 'complexes'.

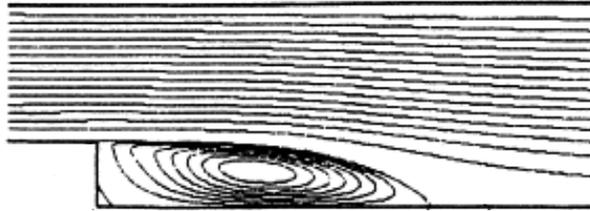


FIGURE 5.3.8 – Phénomène de recirculation liée à la présence d'une marche [51]

- Le calcul du nombre de Reynolds effectué section 5.1.3.1 pour le gaz montre qu'expérimentalement son écoulement peut être laminaire ou turbulent. Là encore un code de calcul nous permettrait de réaliser les simulations en régime turbulent. De notre point de vue, étant donné que notre but est d'obtenir une mesure des coefficients de transfert et du fait que ce travail se devait de demeurer expérimental, nous avons décidé de ne pas pousser plus loin cette étude.

## 5.4 Coefficient de transfert thermique : lien avec l'expérimentation

Comme nous l'avons déjà vu dans la section 3.8.1, nous disposons des données expérimentales suivantes : les températures du gaz en entrée et sortie d'échangeur et les champs de température en surface. L'objectif est de mesurer l'évolution de l'encrassement, directement liée à la variation de la résistance thermique  $R'$ , en s'appuyant sur ces données.

L'apparition d'un dépôt va entraîner une modification de la résistance thermique, et donc du coefficient de transfert global  $U$ . Cela est lié à l'ajout d'une résistance de l'encrassement  $R_d$  à celle de la paroi ( $R_p$ ) :

$$R' = R_p + R_d = \frac{e_p}{\lambda_p} + \frac{e_d}{\lambda_d} \quad (5.4.1)$$

où les indices p et d font référence à la paroi métallique de l'échangeur et au dépôt formé.

La simulation nous montre que lorsque la résistance à la paroi est multipliée par 2, on observe une chute des températures en surface de quelques degrés. Les données expérimentales de champs de température en surface devraient nous permettre de suivre l'évolution de la résistance thermique  $R_d$  associée au dépôt, et plus particulièrement son épaisseur, le long de l'échangeur. Cependant, un travail à la fois numérique, analytique et théorique reste à faire pour établir la relation inverse, c'est à dire déterminer le coefficient de transfert thermique à partir des données des températures en surface ou issues des thermocouples.

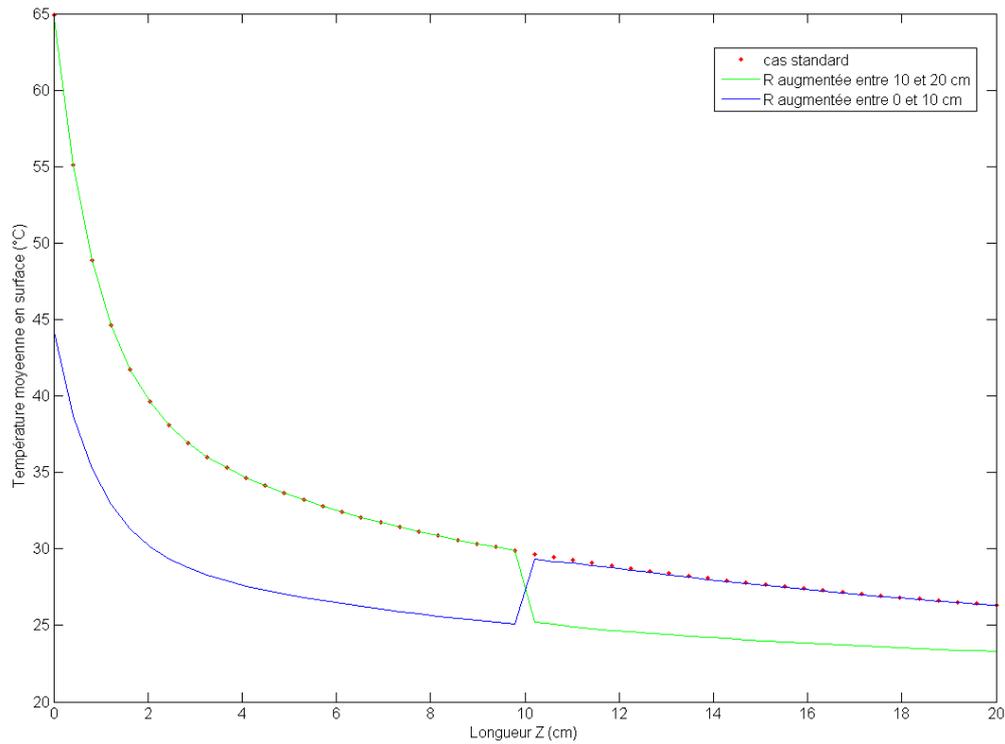


FIGURE 5.4.1 – Comparaison des températures de surface en fonction de la longueur z selon la valeur de résistance à la paroi

#### 5.4.1 Exploitation des mesures issues des températures de thermocouples

Lors des essais, les températures en entrée et sortie d'échangeur sont mesurées pour le gaz et pour l'eau de refroidissement. Ensuite on calcule le flux d'énergie  $\phi_g$  perdu par le mélange gazeux lors de son passage dans l'échangeur. Ce calcul est réalisé sous l'hypothèse que le flux de gaz est invariant entre l'entrée et la sortie, autrement dit, que le flux de matière correspondant à la formation du dépôt est négligeable. Les mesures de masse réalisées confirment cette hypothèse puisqu'elles montrent que ce flux est environ 10 000 à 100 000 fois plus faible au débit entrant de gaz  $Q$ . La base de données thermodynamiques de ProSim nous a permis de calculer précisément la capacité massique du mélange  $C_p$ . Ainsi  $\phi_g$  est défini par :

$$\phi_g = C_{p,g} \times Q_g \times (T_{out,g} - T_{in,g}) \quad (5.4.2)$$

L'évolution dans le temps de ce flux (figure 5.4.2) montre que les échanges de chaleur semblent être établis en fin de cycle. Sous l'hypothèse que le régime permanent est atteint, on calcule le coefficient d'échange global de l'échangeur  $U$  ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ) en appliquant les relations suivantes :

$$U = \frac{\phi}{A \times \Delta\theta_m} \quad (5.4.3)$$

avec  $A$  la surface d'échange ( $m^2$ ) et  $\Delta\theta_m$ , la moyenne logarithmique de température (K) calculée avec la différence de température en sortie d'échangeur  $\Delta TS$  et la différence de température en entrée d'échangeur  $\Delta TE$  :

$$\Delta\theta_m = \frac{\Delta TS - \Delta TE}{\ln\left(\frac{\Delta TS}{\Delta TE}\right)} \quad (5.4.4)$$

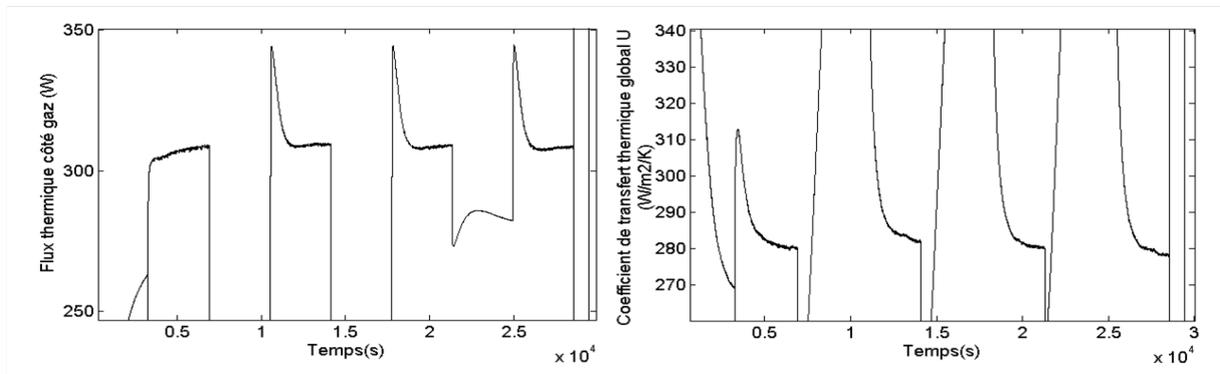


FIGURE 5.4.2 – Flux thermique du mélange de gaz (à gauche) et calcul du coefficient de transfert thermique global (à droite)

Avec ces mêmes données expérimentales, l'efficacité de l'échangeur peut être calculée :

$$Eff(\%) = \frac{T_{in,g} - T_{out,g}}{T_{in,g} - T_{in,e}} \quad (5.4.5)$$

Dans un premier temps, les calculs de coefficient de transfert et d'efficacité ont été fait sur des expériences à un débit de 1 g/s et avec une température d'eau de 25°C où l'on fait varier la température du gaz. Comme on pouvait l'attendre, l'efficacité et le coefficient de transfert évolue dans le même sens (cf. figures 5.4.3 et 5.4.4). Augmentation de la température du gaz diminue le coefficient de transfert thermique, et logiquement l'efficacité de l'échangeur décroît.

Étant donné que les résultats sont similaires dans les deux cas, seul le coefficient de transfert thermique est étudié dans les cas suivants.

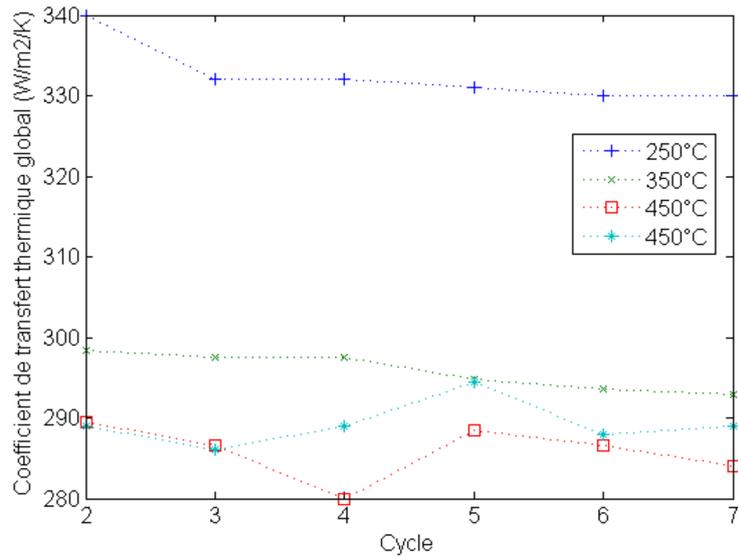


FIGURE 5.4.3 – Évolution du coefficient de transfert thermique en fonction de la température du gaz ( $Q=1\text{g/s}$  et  $T_e=25^\circ\text{C}$ )

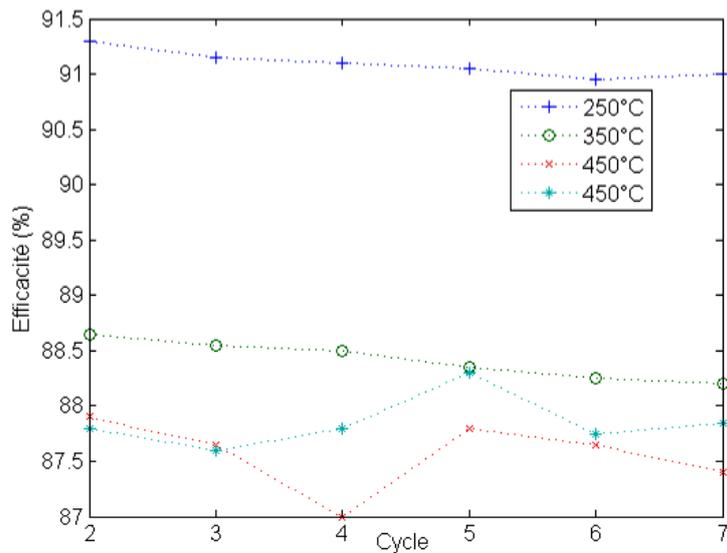


FIGURE 5.4.4 – Évolution de l'efficacité en fonction de la température du gaz ( $T_e=25^\circ\text{C}$  et  $Q=1\text{g/s}$ )

Nous nous intéressons ensuite à l'impact du débit. Sur le cas étudié ( $T_g=350^\circ\text{C}$  et  $T_e=25^\circ\text{C}$ ), le coefficient de transfert thermique diminue avec un accroissement du débit. Par contre il n'est pas facile d'expliquer l'augmentation de  $U$  au cours des cycles pour le débit à  $0,5\text{g/s}$ . Puis nous étudions le dernier paramètre concernant les conditions opératoires : la température de l'eau de refroidissement. A  $80^\circ\text{C}$ , les échanges thermiques sont meilleurs, le coefficient est plus grand. Cependant en réalité, ce coefficient n'est pas correct car il ne tient pas compte des différences de températures ( $25^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ) et de surfaces (rapport  $1/3$ ) entre le « côté eau » et le « côté air ». Dans les cas où l'eau est à  $25^\circ\text{C}$ , l'écart avec la température de l'air ambiant est faible. Nous pouvons estimer que cette méthode nous donne un ordre de grandeur correct du coefficient de transfert thermique global pour les cas avec  $T_e=25^\circ\text{C}$ . Pour les expériences à  $80^\circ\text{C}$ , une nouvelle méthode est présentée dans la section suivante.

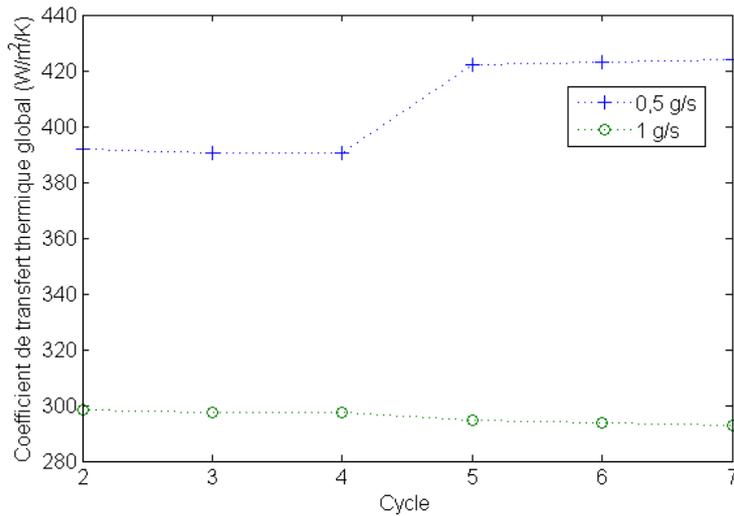


FIGURE 5.4.5 – Évolution du coefficient de transfert thermique en fonction du débit total de gaz ( $T_g=350^\circ\text{C}$  et  $T_e=25^\circ\text{C}$ )

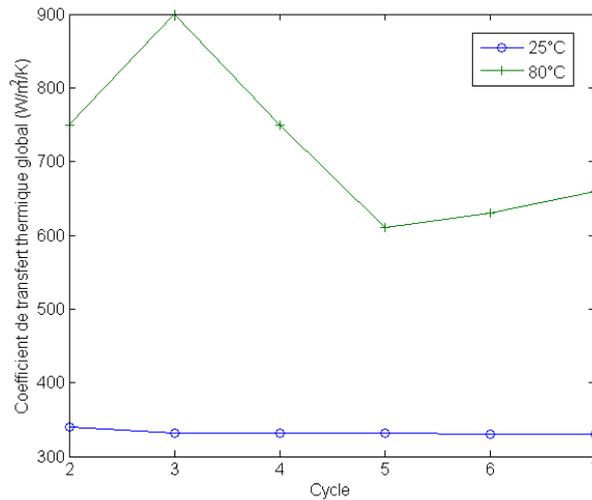


FIGURE 5.4.6 – Évolution du coefficient de transfert thermique en fonction de la température de l'eau ( $T_g=250^\circ\text{C}$  et  $Q=1\text{g/s}$ )

Pour conclure cette section, nous présentons les coefficients de transfert des expériences du plan chimique ( $T_g=350^\circ\text{C}$ ,  $T_e=25^\circ\text{C}$  et  $Q=1\text{g/s}$ ). Pour les mêmes conditions opératoires, le coefficient de transfert thermique global est du même ordre de grandeur. Il est difficile de tirer des conclusions de ces résultats. On peut cependant avancer plusieurs hypothèses pour expliquer les évolutions de  $U$  :

- La formation de dépôt entraîne une diminution de  $U$ . Une augmentation soudaine de  $U$  peut être attribuée à l'arrachement d'une partie du dépôt.
- L'expérience se déroule sur deux jours. Entre le cycle 4 et 5, une nuit se passe. Le dépôt peut donc évoluer chimiquement (réactions de polymérisation par exemple). La densité et la conductivité du dépôt peuvent être modifiées fortement. Si le dépôt devient plus dense et plus conducteur, le coefficient de transfert thermique augmente.
- Un changement de température ambiante peut avoir lieu entre les journées et cela n'est pas pris en compte.

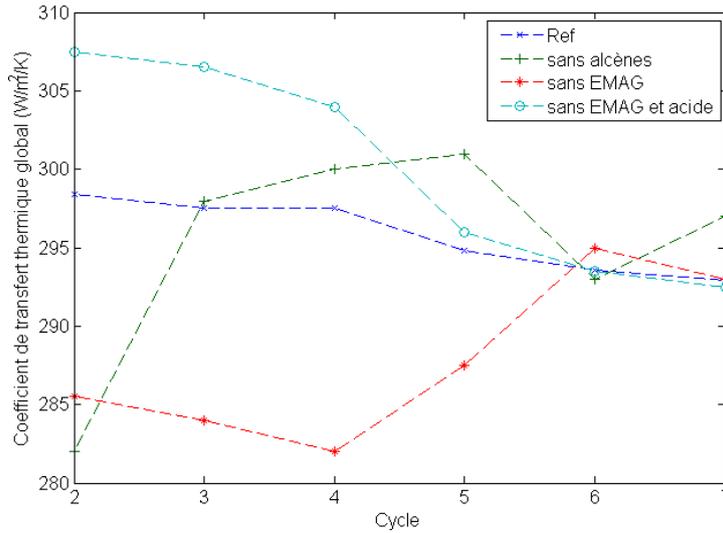


FIGURE 5.4.7 – Évolution du coefficient de transfert thermique lors du plan d'expérience chimique

### 5.4.2 Exploitation des champs de température IR

Nous souhaitons déterminer les transferts de chaleur gaz-eau et gaz-air à partir des champs de température en surface d'échangeur. Tout d'abord, nous avons déterminé avec le modèle 3D que la température de l'eau peut être supposée constante. Nous nous intéressons donc uniquement à l'équation 5.2.1 qui concerne le gaz. Ensuite, nous avons pu montrer avec Simulis Thermodynamics que  $\rho C_p$  est quasi constant sur la gamme de température utilisée. Le modèle peut donc se réduire à l'équation 5.4.6, mais dans ce cas-ci les coefficients de transfert thermique côté air et côté eau ( $h_A$  et  $h_E$ ) apparaissent à la place du coefficient global  $U$  :

$$-\rho C_p V l_E l_A \frac{\partial T}{\partial x} - h_A l_A (T - T_A) - h_E l_E (T - T_E) = \rho C_p l_E l_A \frac{\delta T}{\delta t} \quad (5.4.6)$$

avec  $l_E$  la hauteur de l'échangeur (15 mm),  $l_A$  la largeur (5mm),  $T_A$  la température ambiante (°C),  $T_E$  la température de l'eau de refroidissement (°C).

L'équation est modifiée pour faire apparaître une température et un coefficient de transfert thermique moyens ( $T_M$  et  $h_M$ ) :

$$-\rho C_p V l_E l_A \frac{\partial T}{\partial x} - h_M (T - T_M) = \rho C_p l_E l_A \frac{\delta T}{\delta t} \quad (5.4.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{V} \frac{\delta T}{\delta t} - h_M \frac{T}{Q C_p} + \frac{h_M T_M}{Q C_p} \quad (5.4.8)$$

avec  $h_M = h_A l_A + h_E l_E$ ,  $T_M = \frac{h_A l_A T_A + h_E l_E T_E}{h_A l_A + h_E l_E}$  et  $Q = \rho C_p l_E l_A$ .

Sous l'hypothèse que la température de surface est représentative de la température moyenne dans l'écoulement, on peut supposer que l'évolution de la température de surface (issue de la mesure) peut être décrite par le même genre d'équation-bilan. La température mesurée  $T_m$  (en dl) est liée à la vraie température

$T_v$  (en °C) par une relation du type  $T_v = aT_m + b$ . On remplace la température mesurée par la vraie température et on intègre. On obtient :

$$T(x) = A + B \int_0^x \frac{\partial T}{\partial t} + C \int_0^x T dx + Dx \quad (5.4.9)$$

avec

$$\begin{aligned} A &\sim T_0 \\ B &\sim -1/V \\ C &\sim -\frac{h_M}{Q \cdot C_p} \\ D &\sim \frac{h_M T_M}{Q \cdot C_p} \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

Les quatre paramètres ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$ ) sont déterminés par méthode inverse à partir des fichiers de champs de températures en surface de l'échangeur.

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ \vdots \\ T_i \\ \vdots \\ T_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \int_0^{x_i} \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dx & \int_0^{x_i} T \cdot dx & x_i \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \int_0^L \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dx & \int_0^L T \cdot dx & L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} \quad (5.4.11)$$

Dans un premier temps nous validons la méthode avec une expérience où l'eau est à 25°C ( $T_g=250^\circ\text{C}$  et  $Q=0,5$  g/s; cas 2 du plan d'expérience sur les conditions opératoires). Nous regardons le début des trois derniers cycles de l'expérience, c'est à dire ceux de la deuxième journée. Notons cependant que les températures en surface sont en digital level, donc nous étudions les évolutions des paramètres et non leurs valeurs exactes. On observe que la température de gaz demandée n'est pas atteinte instantanément, il y a un temps de mise en régime (cf. figure 5.4.8, à gauche). Lors du premier cycle de la journée de chaque essai la température des gaz est plus basse comme on peut le voir graphiquement. La vitesse de gaz est globalement constante (cf. figure 5.4.8, à droite), ce qui est un résultat réaliste, étant donné le système de régulation des débits. Les paramètres C et D présentent l'évolution des coefficients de transfert thermique. Dans ce cas,  $T_A$  et  $T_E$  ont des valeurs proches (20 et 25°C), ce qui conduit à des évolutions similaires de  $C$  et  $D$ , les autres données étant supposés constantes (cf. figure 5.4.9). On remarque donc que la somme des coefficients de transfert est la plus élevée au cours du premier cycle puis qu'elle diminue et se stabilise. L'épaisseur du dépôt a dû d'abord augmenter pour ensuite se stabiliser.

A partir de ces paramètres, la température en surface est recalculée avec l'équation 5.4.9 et comparée aux champs de température mesurés avec la caméra IR (cf. figure 5.4.10). La différence entre les deux est très faible; les variations importantes observées sur le graphique présentent les températures à l'extérieur de l'échangeur, i.e., là où le modèle simplifié n'est pas valable.

## 5.4. COEFFICIENT DE TRANSFERT THERMIQUE : LIEN AVEC L'EXPÉRIMENTATION

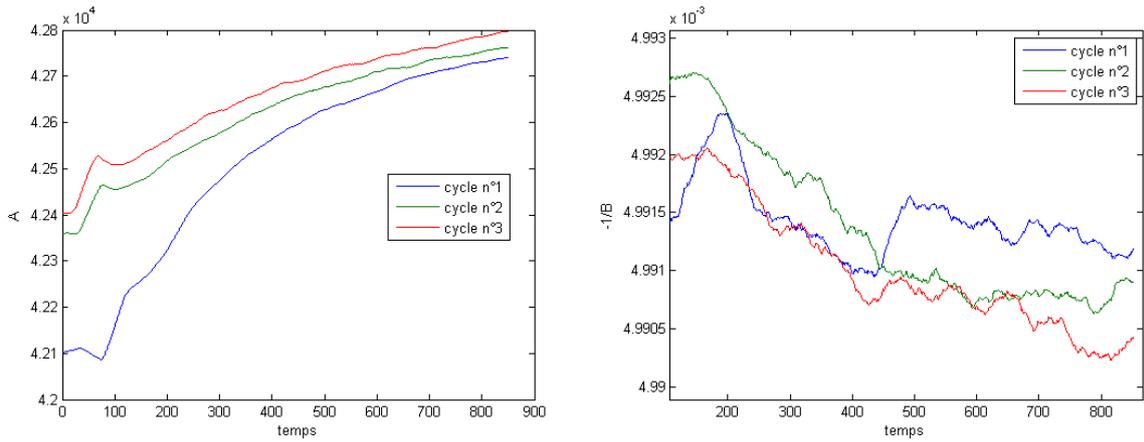


FIGURE 5.4.8 – Évolution de la température du gaz en entrée (A) et de sa vitesse (-1/B) dans le cas 2

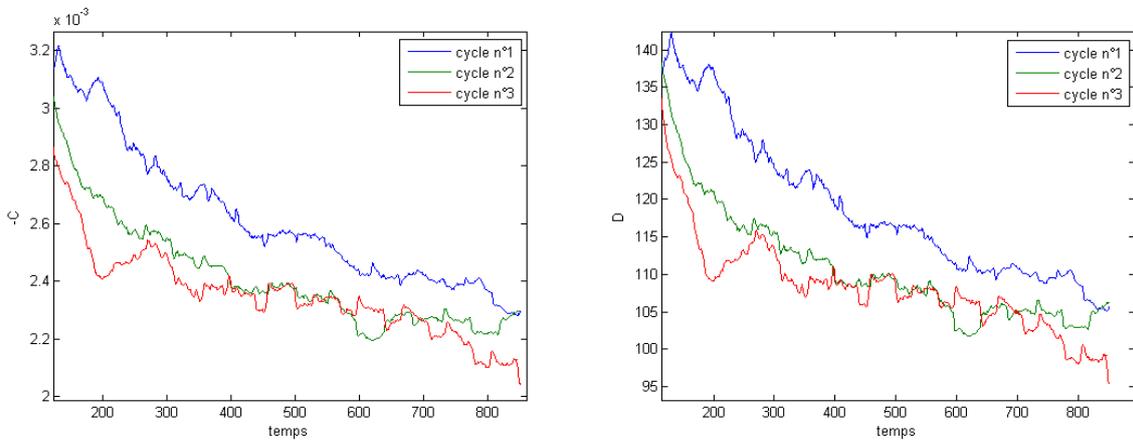


FIGURE 5.4.9 – Évolution de C et D dans le cas 2

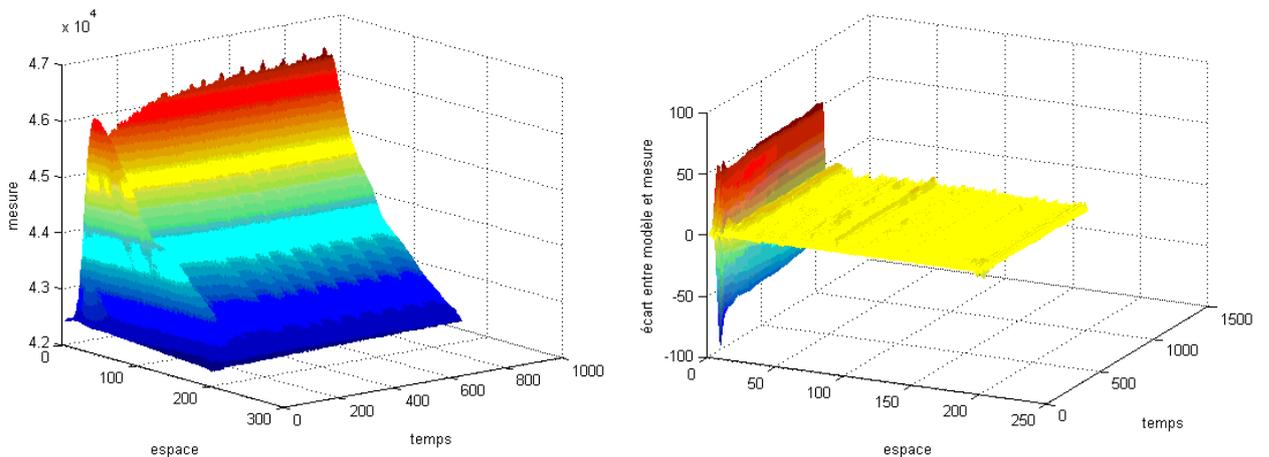


FIGURE 5.4.10 – Température mesurée (à gauche) et écart entre la température calculé avec le modèle et celle mesurée dans le cas 2 (à droite)

Pour l'heure, ce traitement s'effectue à postériori mais pourrait tout à fait s'effectuer en temps réel

puisqu'il ne nécessite pas de calculs très lourds. Par ailleurs, l'incidence du rapport signal à bruit, bien qu'atténué par l'intégration que nous réalisons sur le champs de température (Eq. 5.4.9), pourrait encore être amenée. Les premiers essais basés sur l'utilisation de la décomposition en valeurs singulières (SVD) semblent apporter une très nette amélioration dans l'identification des paramètres. Néanmoins, il nous semble indispensable de mener une réflexion supplémentaire quant à l'utilisation d'une telle méthode, voire même au modèle simplifié que nous avons écrit, notamment lorsqu'il s'agira de quantifier précisément l'évolution spatio-temporelle de  $h_A$  et  $h_E$ . Il est probable également qu'il faudra modifier la façon de conduire l'expérience dans le but de se placer plus rapidement dans des conditions, non pas de régime permanent, mais de régime quasi-statique, afin de diminuer l'influence du terme en dérivée temporelle. Ainsi, nous devrions a priori travailler sur des temps de cycle beaucoup plus long, et avec un échangeur de taille réduite afin de limiter la durée des transitoires.

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous cherchions à modéliser l'évolution du dépôt au cours du temps. Deux méthodes sont testées. Tout d'abord, l'efficacité thermique de l'échangeur et le coefficient thermique global sont calculés à partir des mesures de températures issus des thermocouples placés en entrée et sortie d'échangeur. Cette méthode fonctionne correctement lorsque la température de l'eau et de l'air ambiant sont proches. L'efficacité et le coefficient de transfert ont la même évolution pour une expérience donnée. Les échanges thermiques sont plus importants à faible débit de gaz et lorsque l'écart de température entre le gaz et l'air est faible. Quand l'évolution du dépôt dépend de la composition chimique du mélange de gaz plutôt que des conditions opératoires, les coefficients ont le même ordre de grandeur et il est plus difficile d'expliquer les variations. Cependant nous pouvons émettre plusieurs hypothèses. Nous savons que la formation de dépôt diminue globalement le coefficient. Une variation de ce dernier peut être aussi liée à un arrachement de dépôt, une modification de sa densité et de sa conductivité thermique ou un changement de température ambiante. Par contre cette méthode montre des limites lorsque les températures de l'eau et de l'air ambiant sont différentes : il faut différencier les transferts thermiques gaz-air de ceux gaz-eau. La deuxième méthode peut pallier ce problème car on prend en compte ces deux paramètres dans le modèle 1D. La température de l'eau de refroidissement reste constante, on s'intéresse uniquement à l'équation de bilan de chaleur côté gaz.

Les résultats obtenus, bien que qualitatifs, sont plutôt encourageants puisque l'on parvient à obtenir l'évolution temporelle de la moyenne spatiale (*ie* le long de l'échangeur) de la somme des coefficients de transfert pour modéliser le refroidissement du mélange de gaz lors de son passage dans l'échangeur.

## Conclusion et perspectives

Du fait d'une prise de conscience générale des effets néfastes des polluants émis par les véhicules automobiles sur notre santé et sur le climat, les normes anti-pollution deviennent de plus en plus restrictives d'année en année. Ces limitations nécessitent l'emploi de systèmes de dépollution de plus en plus efficaces. La boucle de recirculation des gaz d'échappement, dite boucle EGR (« Exhaust Gas Recirculation ») représente une solution de dépollution (partielle) à la source. Son usage est différent en fonction de l'utilisation des autres systèmes de traitement et cela peut entraîner une augmentation de son encrassement.

Les objectifs de ce travail était de mieux comprendre les mécanismes de formation et d'évolution du dépôt dans la boucle EGR et de suivre la cinétique d'encrassement. Dans ce but, nous avons construit un montage expérimental académique et original, représentatif de l'échangeur EGR. Ce travail était la partie centrale de cette thèse. Nous avons recréé des dépôts typés « laque » avec une composition chimique représentative de celle des dépôts formés en situation moteur dans les échangeurs des boucles EGR de PSA Peugeot Citroën. L'intérêt majeur de notre dispositif expérimental est de pouvoir contrôler précisément à la fois les conditions opératoires (température, débits, cycles de fonctionnement/arrêt) et la composition chimique du mélange de gaz permettant de reproduire les différents points de fonctionnement d'un moteur. De cette façon, les valeurs des variables physiques et chimiques impliquées dans le phénomène d'encrassement sont mieux maîtrisées comparé à des essais utilisant un moteur. Bien que notre mélange de gaz ait été réduit à une dizaine d'espèces (contre plusieurs centaines dans du Diesel), ce mélange (représentatif de la réalité) reste complexe à étudier lié aux nombreuses réactions chimiques susceptibles de se produire et d'influencer l'encrassement. Le fait d'avoir conservé des conditions chimiques représentatives de la réalité est en soit un « plus » par rapport à la littérature existante où les études n'utilisent généralement que deux ou trois produits, ce qui simplifie l'interprétation mais reste plus éloigné de la réalité des phénomènes. Une autre originalité de notre travail est que la plupart des études publiées portent sur la formation de dépôts issus de particules. Il existe ainsi peu, ou pas, de travaux accessibles concernant les dépôt d'encrassement de « type laque » qui se forment à partir des hydrocarbures. La diversité des hydrocarbures rend difficile l'explication exacte des phénomènes. On cherche plutôt à déterminer l'impact des composés en fonction de leur type/longueur (alcane, alcène, alcyne, ester...). Nous pouvons, entre autre, observer l'impact de différents biocarburants et/ou de leur vieillissement sur la formation du dépôt. Plus précisément, nous pouvons tester des esters issus de plusieurs types d'huiles végétales (colza, palme, jojoba...) et présentant des degrés variés d'oxydation (c'est à dire « plus ou moins vieillis »). Ce travail est aussi original de part la variabilité des conditions opératoires (débits, températures, période de cycles marche/arrêt) dont l'impact sur le dépôt est étudié. La plupart des travaux de la littérature se

limitent en effet à des conditions opératoires (cf e.g., 1 cycle long unique) qui favorisent l'établissement d'un régime permanent du point de vue de la thermique, mais restent éloignées de la forte variabilité des points de fonctionnement d'un moteur Diesel. L'ensemble de ces points originaux est permis par le soin apporté à la conception de notre système expérimental.

La réalisation de ce montage expérimental a été longue et difficile. Les nombreuses difficultés qui ont dû être résolues n'ont pas toutes été rapportées dans ce document qui, pour des raisons de clarté s'attache à décrire la version finalisée du dispositif. Pour des questions de temps, deux plans d'expériences comportant un nombre limité d'essais ont été définis en accord avec PSA Peugeot Citroën et effectués. Le premier de ces plans d'expériences, portant sur les conditions opératoires, nous a permis d'étudier l'impact sur le dépôt (1) de la température du mélange de gaz  $T_g$ , (2) de la température de l'eau de refroidissement  $T_e$  et (3) du débit total du mélange gazeux  $Q_g$ . Ce plan révèle que pour la gamme de débits (relativement importants) étudiée, la thermophorèse pilote à l'ordre 1 la formation du dépôt. Ainsi, lorsqu'on représente la masse  $m_d$  de dépôt formé en fonction de  $T_g - T_e$ , on note une très forte corrélation positive entre  $m_d$  et  $T_g - T_e$ . Le plan d'expériences sur les conditions opératoires révèle un effet seuil très marqué sur l'évolution de  $m_d$  avec  $T_g$  : quand  $T_g$  est très élevée (450°C)  $m_d$  augmente considérablement lié aux réactions de cokéfaction (et polymérisation qui s'ensuit). Notre plan d'expériences ne met pas en évidence d'influence nette de  $Q_g$  sur  $m_d$ . Cette absence de tendance est cependant un résultat en soi-même : c'est la gamme de débit scrutée (de 0.5 à 1g/s) qui impose ce résultat. La plan d'expérience nous « alerte » sur le fait que si l'on veut notamment voir une forte corrélation négative entre  $Q_g$  et  $m_d$ , il faut travailler à plus faible débit de façon à augmenter le temps de séjour des composants du mélange dans l'échangeur et permettre ainsi à la thermophorèse d'amener à la paroi bien davantage de matière injectée. Du point de vue de la chimie du dépôt l'augmentation de  $T_g$ , comme l'augmentation de  $T_e$  favorise la polymérisation. Concernant plus spécifiquement  $T_g$ , c'est l'apparition de la cokéfaction (vers 450°C) et des produits qu'elle génère qui permet ensuite d'encourager la polymérisation. Le plan d'expérience sur la composition chimique révèle en particulier deux résultats importants que je rappelle ici : le biodiesel i.e., l'ester méthylique d'huile végétale EMHV, joue un rôle « dispersant » (solvant faible) et conduit à moins de dépôt. En outre, ceci est d'autant plus vrai que les alcènes et les EMHV sont impliqués dans des réactions concurrentes. Lorsque les deux sont présents dans le mélange de gaz injecté, les réactions de l'ester, dont les cinétiques sont les plus lentes, sont favorisées, « bloquant » celles des alcènes (plus rapides). On forme alors peu de dépôt. Par contre, dès qu'on enlève l'EMHV, les alcènes réagissent fortement créant ainsi un plus fort dépôt qui contient beaucoup de polymères et de feuillets graphitiques. L'ensemble de ces tendances sont également résumées dans la Sect. 4.5.

Concernant l'obtention de lois prédictives/quantitative pour l'encrassement venant compléter celles actuellement utilisées chez PSA Peugeot Citroën, le nombre limité d'essais effectués (cf. plus haut) ne nous a pas permis de dépasser le cadre d'une « quantification » linéaire du plan d'expériences sur les conditions opératoires. La recherche de lois non linéaires (1) construites sur un nombre d'essais beaucoup plus importants et (2) s'inspirant de la physique discutée dans le chapitre 5 est une perspective de mon travail sur laquelle je reviens rapidement plus bas. Dans tous les cas, notre banc expérimental et la démarche mise œuvre sont bien là et ne demandent qu'à être utilisés davantage.

Le deuxième challenge consistait à suivre en temps réel l'évolution de l'épaisseur du dépôt (lié à un changement de coefficient de transfert thermique) avec une caméra Infra-Rouge. Dans ce but, nous avons écrit un modèle 1D qui représente les transferts thermiques dans l'échangeur. Cependant plusieurs étapes ont été nécessaires pour aboutir au modèle final (cf. figure 5.0.1). Nous cherchions tout d'abord à estimer numériquement (modèle 3D) les coefficients de transfert thermique au travers de lois de Nu en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl, cependant le cas était difficile à étudier et nous n'avions pas suffisamment de temps pour aller au bout de cette recherche car l'expérimentation était prioritaire.

---

L'étude avec le modèle 3D a tout de même permis une première simplification du code 1D. Cependant, il manquait alors encore des données thermiques concernant l'échangeur, que nous avons cherché à estimer par méthode inverse. Cette méthode permet d'avoir une première idée de l'évolution du coefficient de transfert thermique dans l'échangeur au cours du temps. A l'avenir, un effort devrait être porté sur de nouvelles méthodes numériques qui commencent à être utilisées dans le domaine de l'inversion de champs de température, et plus particulièrement la décomposition en valeurs singulières (SVD).

Ce travail présente différentes perspectives. Tout d'abord, d'un point de vue expérimental, la pratique a montré que l'on peut améliorer certains aspects du banc d'essai. La longueur de l'échangeur devra être divisée par deux afin d'augmenter les gradients de température au cours des différents essais. Cela faciliterait d'autant plus la conception de l'échangeur et permettrait de diminuer fortement la masse d'acier afin de réduire l'inertie thermique de l'échangeur qui engendre des temps longs de mise en régime. Il est sinon conseillé de travailler sur des cycles de fonctionnement beaucoup plus longs pour atteindre un régime quasi-statique. Nous obtiendrons alors de meilleurs résultats avec l'analyse des champs de température IR. D'autre part, plutôt que d'utiliser des clinquants peints en noir, il serait probablement judicieux de les sabler ce qui constituerait un double avantage car non seulement, on serait moins soumis aux problèmes de saturation du capteur mais aussi le biais observé sur les pesées serait amenuisé.

Comme mentionné plus haut, une des perspectives de mon travail est d'effectuer de nouveaux essais, plus nombreux, pour compléter l'étude. Ce nouvel échangeur devra en outre faciliter la pesée, en évitant si possible de passer par une étape de grattage (cf. Sect. 4.2.3). La disponibilité d'un nombre d'essais plus important nous permettrait de rechercher des lois prédictives d'encrassement avec un formalisme (de régression) non linéaire. Concernant le type d'essais complémentaires à effectuer, un test à plus forte débit (2 g/s) pourrait être lancé. Il serait aussi intéressant de faire des essais complémentaires à une température d'eau de 90°C qui favorise la formation des polymères. Du point de vue chimique, on pourrait compléter l'étude actuelle en regardant l'impact du méthylnaphtalène et/ou du dodécène. Nous pourrions aussi travailler avec de nouveaux mélanges de gaz comportant une quantité plus importante d'EMHV (comme cela est envisagé au niveau de la législation Européenne) ou bien étudier des ester méthyliques issus d'huiles différentes. En effet, nous avons remarqué que leur composition a un impact sur la formation du dépôt (cf Sect. 4.4.2). Le plan d'expériences chimique pourrait aussi être effectué dans les conditions plus sévères d'encrassement ( $T_g=450^\circ\text{C}$  et  $T_e=80^\circ\text{C}$ ). On pourrait établir les cinétiques d'encrassement des différents produits et classer les différents alcènes. Tester des débits de gaz plus faible est intéressant pour mettre en exergue le rôle de la thermophorèse. Enfin il serait intéressant d'étudier le cas de la vanne en mettant en place un système avec une marche ou bien un obstacle à la place de l'échangeur.

D'un point de vue numérique, un travail important peut être consacré au code 3D car la simulation de l'échangeur et de la vanne est très complexe (présence de marche formant des recirculations, fort gradient de température, parfois turbulent...). La résolution de ce problème nous donnerait de nombreuses informations que l'on pourrait intégrer dans le modèle 1D dédié à l'inversion des champs de températures. Ces améliorations couplées aux modifications du protocole expérimental (un seul cycle avec un échelon de la composition chimique) devraient faciliter l'analyse des champs de température en caméra Infra-Rouge et permettre de suivre l'évolution du champs de résistance thermique au cours du temps et sur toute la longueur de l'échangeur. On aurait ainsi une cartographie de l'épaisseur du dépôt au cours du temps et non plus uniquement en fin d'expérimentation.



# Bibliographie

- [1] Gobin B., Crépeau G., Tourre C., and Parienté L. Piv générique encrassement euro 5 - projet dw10c ted4. Présentation Power Point, 2009.
- [2] N. Jeuland J. Milpied. Identification des mécanismes d'encrassement de vanne egr - expertise analytique ifp, bibliographie et discussion. Projet l0065 - etude 011 - ref. ifp 59540, IFP, octobre 2006.
- [3] Chaumeix N., Bourig A., Yahyaoui M., and Paillard C.-E. Rapport final - etude exploratrice sur la formation et l'oxydation des particules de suies dans des conditions proches des conditions moteurs, 1ère partie : Etat de l'art et méthodologie. Technical report, Contrat CNRS LCRS-PSA Peugeot Citroën, 02 2006.
- [4] Pri synfonie : Expertise de l'encrassement des échangeurs suivant le plan d'expériences behr/psa, 2006.
- [5] Fouling project report psa /behr, final conclusion, 05 2008.
- [6] Bozbas K. Renewable and sustainable energy reviews. In *Biodiesel as an alternative motor fuel : Production and policies in the European Union*, volume vol. 12, pages pp. 542–552, 2008.
- [7] Giansetti P. Contrôle moteur à allumage commandé - estimation / prédiction de la masse et de la composition du mélange enfermé dans le cylindre. Master's thesis, Université d'Orléans, 2005.
- [8] Jaecker-Voirol A. Emissions polluantes des moteurs thermiques. Technical Report BM2506, Techniques de l'ingénieur, 2009.
- [9] Règlement (ce) n°715/2007 du parlement européen et du conseil du 20 juin 2007 relatif à la réception des véhicules à moteur au regard des émissions des véhicules particuliers et utilitaires légers (euro 5 et euro 6) et aux informations sur la réparation et l'entretien des véhicules (texte présentant de l'intérêt pour l'eee), journal officiel l 171 du 29.6.2007, page 12, annexe 1, tableau 1.
- [10] Touchard S. *Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine - E.N.S.I.C., 2005.
- [11] Olivier Grondin. *Modélisation du moteur à allumage par compression dans la perspective du contrôle et du diagnostic*. PhD thesis, Université de Rouen, 2004.
- [12] Pouille J.-P. Moteurs diesel d'automobile - mise au point. Technical Report BM2576, Techniques de l'ingénieur, 2008.
- [13] Hansen J. Pischinger F., Schulte H. Grundlagen und entwicklungslinien des dieselmotorischen brennverfahren, vdi-berichte 714, die zukunft des dieselmotors. Düsseldorf, 1988, p. 61-93.
- [14] Gobin B. Présentation de la thèse encrassement. Contexte, 2008.

- [15] Directive 98/69/ce du parlement européen et du conseil du 13 octobre 1998 relative aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur et modifiant la directive 70/220/cee. journal officiel L 350 du 28.12.1998. p.1.
- [16] Crépeau G. Phénomènes physico-chimiques susceptibles de porter atteinte à la fiabilité de la conception mécanique, 06 2010. Power-point 01459\_09\_00570.
- [17] Directive 2003/30/ce du parlement européen et du conseil du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports, journal officiel l 123 du 17.5.2003, p.42-46.
- [18] Hakka M.H. et al. Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combustion and flame*, 156(11) :pp. 2129–2144, November 2009.
- [19] Ballerini D. *Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, éditions technip, paris edition, 2006.
- [20] Basha S.A., Gopal K.R., and Jebaraj S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 :1628–1634, 2009.
- [21] Tsolakis A., Megaritis A., Wyszynski M.L., et al. Engine performance and emissions of a diesel engine operating on diesel-rme (rapesed methyl ester) blends with egr (exhaust gas recirculation). *Energy*, 32 :2072–2080, 2007.
- [22] McCormick R.L., Williams A., Ireland J., et al. Effects of biodiesel blends on vehicle emissions. Technical report, Milestone Report NREL/MP-540-40554, October 2006.
- [23] Miyamoto N. Chikahisa T. Takagi N. Itow K. Murayama T., Oh Y. Low carbon flower buildup, low smoke and efficient diesel operation with vegetable oils by conversion to monoesters and blending with diesel oil or alcohols. *SAE paper 841161*, 93(5) :292–302, 1984.
- [24] Scholl KW. and Sorenson SC. Combustion of soybean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. In *SAE paper 930934*, 1993.
- [25] Dorado M.P., Ballesteros E., Arnal J.M., et al. Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil. *Fuel*, 82 :1311–1315, 2003.
- [26] Labeckas G. and Slavinskas S. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management*, 47 :1954–1967, 2006.
- [27] Saleh H.E. Experimental study on diesel engine nitrogen oxide reduction running with jojoba methyl ester by exhaust gas recirculation. *Fuel*, 88 :1357–1364, 2009.
- [28] Hervé-Bazin B. *Les nanoparticules : Un enjeu majeur pour la santé au travail ?* EDP Sciences, 2007.
- [29] Battin-Leclerc F. Chimie de la combustion, auto-inflammation des carburants. Techniques de l'ingénieur, BE 8318.
- [30] Hazlett R.N. *Thermally oxidation stability of aviation turbine fuels*. ASTM, Philadelphia, PA, 1991.
- [31] Butnark S. Thermally stable coal-based jet fuel : chemical composition, thermal stability, physical properties and their relationships. Thèse, The Energy Institute, The Pennsylvania State University, C211 Coal Utilization Lab, University Park, PA. 16802, ETATS-UNIS, 2003.
- [32] Heneghan S.P. and Zabarnick S. Oxidation of jet fuel and the formation of the deposits. *Fuel*, 73(1) :35–43, 01 1994.
- [33] Lefebvre G. *Chimie des hydrocarbures*. Ed. Technip, 1978.
- [34] Chauvel A., Lefebvre G., and Castex L. *Procédés de pétrochimie - Caractéristiques techniques et économiques*, volume 1. Ed. Technip, 1985.

- [35] Heinrich B., Luc-Bouhali A., Ser F., and Vigot C. Carburants liquides endothermiques : problématique du refroidissement et projet d'études expérimentales. In *37ème colloque d'aérodynamique Appliquée "Aérodynamique et Propulsion des véhicules à grande vitesse"*, 28-30 mars 2001.
- [36] Pri bouda : Expertise de l'encrassement des échangeurs après cycles egr pendant des durées variables, 2006.
- [37] BEHR. Fouling project meeting, final conclusion, 02 2008.
- [38] Crépeau G., Capelle M., Burstert G., et al. Pri syfonie : Egr function system, 2007. MXP\_TAC07\_0xxx, CSMT\_CCED07\_0268.
- [39] Capelle M., Crépeau G., Gombeau S., and Parpaite M. Bouda egr-fouling system, encrassement egr, projet moteur euro 5. rapport d'essai MXP\_TAC07\_0506; CSMT\_CCED07\_0312.
- [40] Cordoba A.J. and Schall C.A. Application of a heat transfer method to determine wax deposition in a hydrocarbon binary mixture. *Fuel*, 80(9) :1285–1291, 2001.
- [41] Hoffmann R., Amundsen L., and Schüller R. Online monitoring of wax deposition in sub-sea pipelines. *Measurement Science and Technology*, 22(7) :13pp, 2011.
- [42] Pradere C., Morikawa J., Toutain J., et al. Microscale thermography of freezing biological cells in view of cryopreservation. *QIRT Journal*, Vol.6(n°1) :37–61, 2006.
- [43] Pradere C., Joanicot M., Batsale J.C., et al. Processing of temperature field in chemical microreactors with infrared thermography. *QIRT Journal*, 3(1) :112–135, 2006.
- [44] Capelle M., Crépeau G., Gombeau S., and Parpaite M. Bouda egr-fouling system, encrassement egr, projet moteur euro 5. Présentation Power-Point SFAA\_GMP06\_0xxx.
- [45] Hong K.S., Lee K. S., Song S., Chun K.M., Chung D., and Min S. Parametric study on particle size and soot effects on egr cooler fouling. *Atmospheric Environment*, 45(32) :5677 – 5683, 2011.
- [46] Bird R.B., Stewart W.E., and Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*, wiley, new york edition, 1960.
- [47] Kays W.M. and Crawford M.E. *Convective Heat and Mass Transfer*, mcgraw-hill, new york edition, 1980.
- [48] Gregorig R. *Echangeurs de chaleur*, librairie polytechnique béranger, france edition, 1965.
- [49] Gersten H. and Herwig H. *Strömungsmechanik*, ed. viewig edition, 1992.
- [50] Leontiev A. *Théorie des échanges de chaleur et de masse*, ed. mir. edition, 1985.
- [51] Boizumault F., Harmand S., and Desmet B. Echange thermique convectif local dans la zone de recirculation en aval d'une marche influence of the characteristics of a aerodynamically perturbed flow on the local heat transfer by convection from a wall. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(5) :791 – 806, 2000.
- [52] Mihešan M.C. Mise en oeuvre et caractérisation d'une technique de désorption laser couplée à la spectroscopie de masse pour l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés à la surface de particules de suies. Master's thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [53] Shaddix C. R., Palotas A.B., Megaridis C. M., Choi M.Y., and Yang N.Y.C. Soot graphitic order in laminar diffusion flames and large scale jp-8 pool fire. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 :3604–3614, 2005.
- [54] Bockhorn H. *Soot formation in combustion : mechanisms and models*, volume 59. Springer, Berlin, 1994.
- [55] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :2028–2037, 2002.

- [56] Degobert P. *Automobile et pollution*, éditions technip edition, 1992.
- [57] Proposition de directive du parlement europeen et du conseil portant modification de la directive 70/220/cee du conseil relative aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur, journal officiel n° c 365 e du 19/12/2000. p. 268-269.
- [58]

# Annexes



## Les particules de suie

Bien que nous n'avons pas de particules de suie formées dans notre montage expérimental, nous formons des précurseurs de ces suies. Je présente donc ci-dessous les particules de suie ainsi que leur modes de formation et d'oxydation. Dans notre cas, seules les premières étapes de formation des particules nous intéressent.

### A.1 Description d'une particule de suie

Les particules ont un diamètre de l'ordre  $5 \mu\text{m}$  (cf. figure A.1.1) et sont formées d'un agglomérat de sphères solides de carbone, appelées sphérules ou nanoparticules de combustion (cf. figure A.1.2), dont le diamètre varie entre  $0,01$  et  $0,1 \mu\text{m}$ .

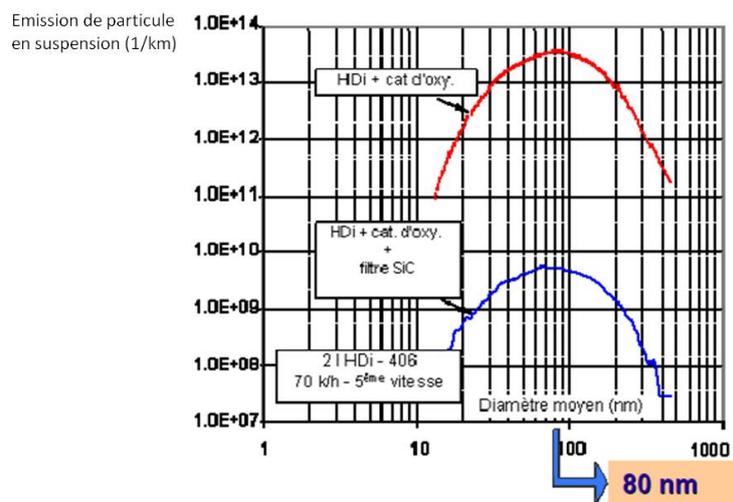


FIGURE A.1.1 – Granulométrie des émissions particulaires : Nombres de particules de suie émises par km en fonction du diamètre moyen (nm) des particules [16]

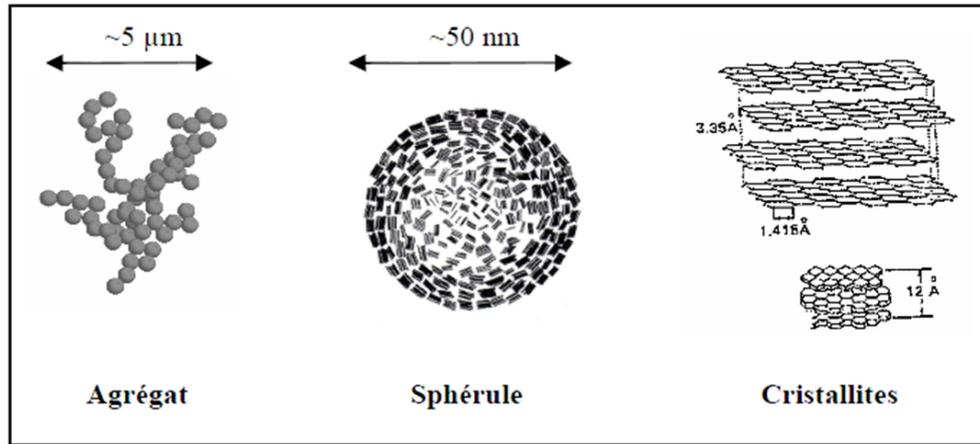


FIGURE A.1.2 – Structure et morphologie des nanoparticules de combustion [52]

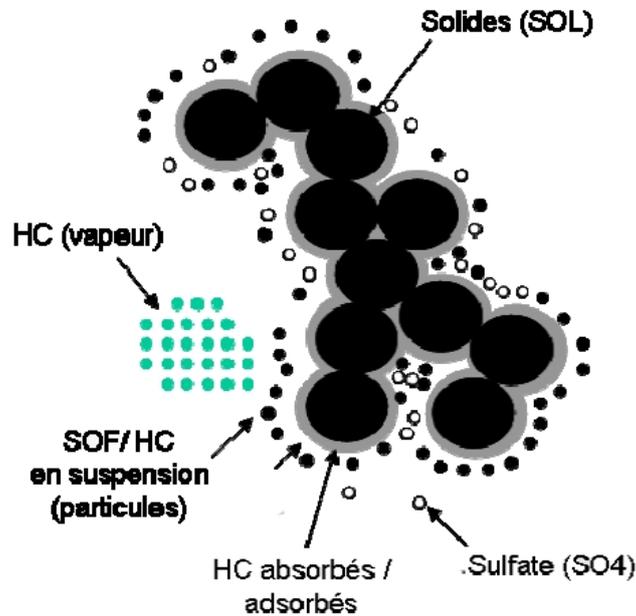


FIGURE A.1.3 – Schéma de particules de gaz d'échappement de moteurs Diesel (suie) et des composés de la phase gazeuse [16]

Les particules sont formées d'une partie insoluble et d'une partie soluble (cf. figure A.1.3) [3] :

- La partie insoluble, appelée aussi sphérule, est formée dans le cylindre du moteur lors de la combustion incomplète des hydrocarbures (HC) constituant le carburant.

La nanoparticule de combustion (ou sphérule) est un assemblage de cristallites (cf. figure A.1.2), orientées au hasard les unes par rapport aux autres. Cette association désordonnée est appelée structure turbostratique. Les cristallites ont au niveau local une structure semi-graphitique contenant des hétéroatomes tels que de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du soufre et du phosphore. La taille des cristallites et la distance entre les plans graphitiques sont des indicateurs du degré de graphitisation. Généralement cette distance est plus importante pour les suies (entre 0,347 et 0,357nm- [53]) que pour le graphite (0,34 nm). Les sphérules sont formées par une succession de plans carbonés concentriques, que l'on ne pourra *a priori* oxyder que de l'extérieur.

Cette partie de la particule, essentiellement constituée de carbone, représente généralement entre 79% et 83% de la masse totale de cette dernière. Une suie est une agglomération de sphérules.

- La partie soluble est absorbée sur les particules solides. Elle est composée d'une fraction organique soluble (SOF=soluble organic fraction), composée d'hydrocarbures imbrulés (hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, mono- et polycycliques, acides, aldéhydes...). Sa contribution peut atteindre de 2 à 25% de la masse totale de la particule, mais elle varie plus généralement de 10 à 18%.

La partie soluble contient aussi une fraction inorganique constituée d'eau et de composés soufrés (qui provient du soufre contenu dans le carburant). Elle représente un pourcentage inférieur à 10% de la masse de la particule.

La structure et la microstructure des suies sont des paramètres importants si on considère qu'ils déterminent la façon dont les UHC, les HAP et autres produits gazeux de combustion s'adsorbent et se désadsorbent à leur surface.

## A.2 Processus de formation des suies

La formation des suies à partir des hydrocarbures en phase gazeuse englobe différents processus chimiques et physiques complexes. Le mécanisme de formation des particules de suie généralement admis par la communauté scientifique comporte quatre étapes (cf. figure A.2.1) : la formation du premier cycle aromatique à partir d'hydrocarbures, la croissance de ce premier cycle vers les hydrocarbures polyaromatiques, la nucléation (production des premières particules solides détectables) et la croissance des particules par réactions de surface et par coagulation pour aboutir à une particule pratiquement sphérique appelée sphérule. Ces sphérules ont des diamètres qui varient peu quelque soit la façon dont elles ont été produites. Après ces étapes de croissance a lieu une étape d'agglomération où les sphérules s'accrochent les unes aux autres pour former des agrégats en chaîne.

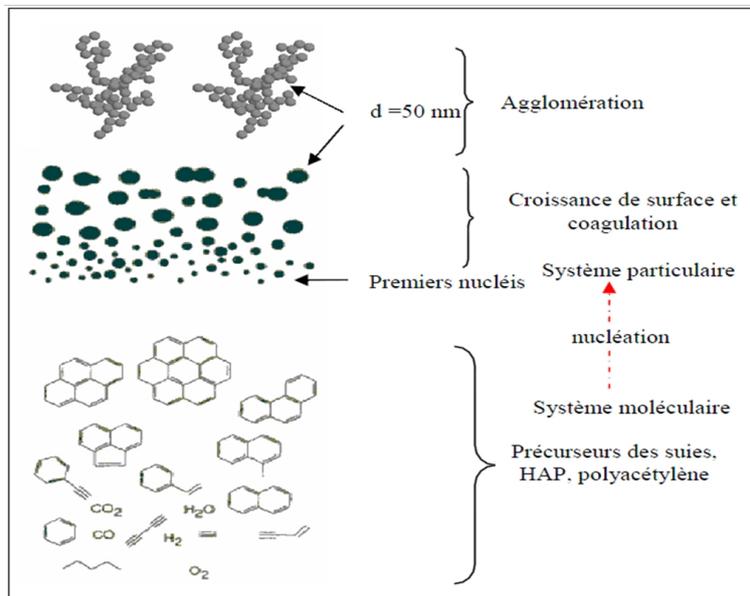


FIGURE A.2.1 – Mécanisme général de formation des suies [54]

La tendance d'un carburant à former des suies dépend fortement de la température. Pour des températures inférieures à 1300K, la température est trop faible pour promouvoir la formation des précurseurs de suie et

leur croissance [3]. On ne formera pas de particules de suie, on pourra seulement trouver des précurseurs de suie tels que des hydrocarbures polyaromatiques.

### A.2.1 Formation du premier noyau benzénique

La formation des suies se fait à partir d'une molécule aromatique. Si le carburant ne contient pas ce type de molécule, il sera donc nécessaire de former un premier noyau benzénique à partir de réaction élémentaire. Ce noyau benzénique semble se former par des réactions radicalaires. Frenklach propose deux voies de formation de ce cycle : l'un à partir d'acétylène et du radical  $C_2H_3$  (issu de l'éthylène) et l'autre à partir d'acétylène et du radical  $C_4H_3$  (issu du vinylacétylène) [55]. Il existe d'autres mécanismes proposés, mais on retient essentiellement que les réactions se produisent avec des hydrocarbures à 3 ou 4 carbones.

### A.2.2 Formation des précurseurs de suie

La nucléation des particules de suie se poursuit par la formation d'hydrocarbures polyaromatiques (HAP) à partir du premier noyau benzénique. Le passage du benzène au naphthalène ( $C_{10}H_8$ ), molécules avec deux cycles aromatiques, a été décrit par Frenklach et *al.* Le mécanisme fait intervenir de manière répétitive deux réactions : arrachement d'un atome d'hydrogène par un autre hydrogène de la phase gazeuse puis addition d'une molécule d'acétylène.

D'Anna et *al.* propose un autre mécanisme de croissance des hydrocarbures aromatiques, dit par « voie phényle », qui fait intervenir un benzène, son radical et des molécules d'acétylène. Un pyrène (3 cycles aromatiques) est alors créé.

### A.2.3 Croissance des molécules

Les suies croissent par différents processus : par coagulation (phénomène physique), par réaction de surface (phénomène chimique) et par agglomération.

#### A.2.3.1 Coagulation

Les suies coalescent et fusionnent, ce qui entraîne une diminution du nombre de suies, une augmentation des particules restantes. La fraction volumique reste inchangée.

#### A.2.3.2 Réaction de surface

Des espèces gazeuses se fixent à la surface des particules. Le nombre de particules de suie reste le même mais leur fraction volumique et leur diamètre augmente. Ces réactions en surface sont supposées similaires à celle mises en jeu lors de la croissance des HAP.

Dans un moteur, lorsque la température d'échappement est en dessous de 500°C, les particules se recouvrent de la SOF. On observe ainsi un accroissement de la taille des particules avec une augmentation de la teneur en HAP, par suite de la condensation progressive des composés organiques en phase vapeur sur les particules [56].

La croissance en surface des particules des suie est en compétition avec les réactions d'oxydation. La suie peut s'oxyder pour des températures supérieures à 700°C pour donner les composés gazeux CO et  $CO_2$  [56].

### A.2.3.3 Agglomération

Les particules s'agglomèrent généralement quand la croissance des particules, par coagulation ou par réaction de surface, cesse. L'agglomération provoque la diminution du nombre total de particules mais la fraction volumique de suie  $f_v$  reste constante. L'agglomération serait due à la charge électrostatique des particules. Enfin la croissance en chaîne peut également avoir lieu par collision entre particules non chargées.



## Procédures d'essai réglementaire

Différentes procédures de tests ont été définies pour les émissions de polluants des véhicules [8]. Les émissions des véhicules sont réglementées en sortie de pot d'échappement et on peut mesurer soit les émissions du véhicule dans sa globalité (en tenant compte des systèmes de dépollution tels que la boucle EGR, le pot catalytique...) soit évaluer le moteur seul. La plupart du temps ces mesures sont effectuées à température ambiante, mais avec l'avènement des systèmes de post-traitement -tels que le pot catalytique et la réduction catalytique sélective (SCR)-, la notion de durée de mise en action du catalyseur est devenue fondamentale. On estime qu'environ 80% du CO et des HC sont émis lorsque le catalyseur n'est pas encore activé. En complément des procédures à température ambiante a été ajoutée une procédure à  $-7^{\circ}\text{C}$  qui permet de mesurer les émissions d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone avant que le catalyseur ait atteint sa température d'amorçage [57]. Le capteur à oxygène (ou sonde lambda), qui règle le mélange air-carburant au niveau stoechiométrique nécessaire pour une efficacité optimale du catalyseur, est également influencé par la température. A l'origine, les normes étaient surtout destinées aux véhicules neufs. La notion de durabilité a ensuite été introduite, avec des contrôles réalisés après un certain nombre de kilomètres et la mise en place de facteur de dépréciation.

Pour pouvoir contrôler l'application des règlements en matière de gaz d'échappement, il a été nécessaire de concevoir des procédures standardisées permettant d'obtenir des conditions de mesure des polluants les plus reproductibles possibles. Les émissions de polluants des véhicules sont mesurées pendant des cycles de conduite dont les différents paramètres (vitesse, charge, rapport de boîte de vitesse) sont définis par la réglementation.

### B.1 Nouveaux cycles de conduite européens (NEDC)

Le cycle NEDC (New European Driving Cycle) est un cycle de conduite automobile conçu pour imiter de façon reproductible les conditions rencontrées sur les routes européennes. Il est aussi connu sous le nom de cycle MVEG-A (Motor Vehicle Emissions Group, comité d'experts de l'Union Européenne) et est réalisé sur banc à rouleaux. Il est utilisé en Europe pour les véhicules légers et est composé de deux parties différentes enchaînées sans interruption (cf. figure B.1.1)

- Phase 1 : conduite de type urbain constituée de 4 cycles de conduite "Urban Driving Cycle" (UDC) (appelé aussi ECE15) répétés l'un à la suite de l'autre (Phase ECE)
- Phase 2 : conduite de type "hors agglomération" associée au cycle EUDC (Extra Urban Driving Cycle).

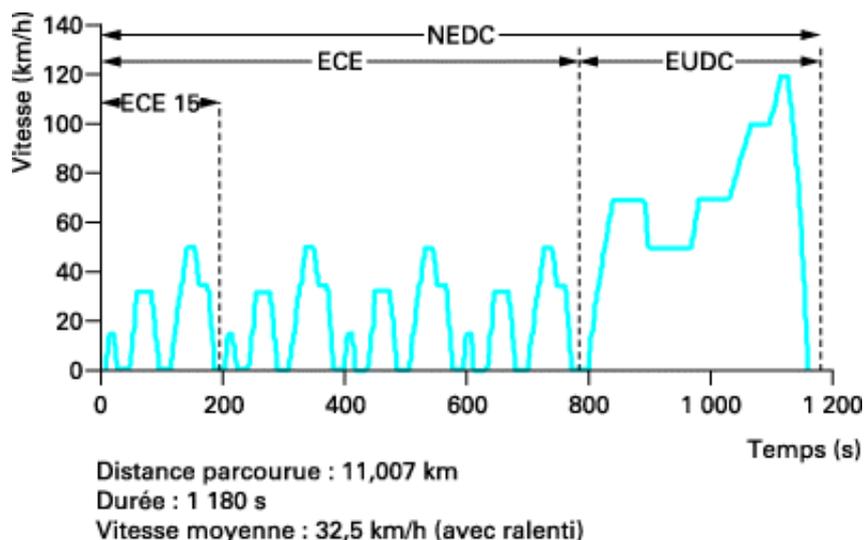


FIGURE B.1.1 – Nouveau cycle de conduite européen (NEDC) principalement utilisé pour la mesure de la consommation et des émissions polluantes des véhicules légers

Avant le test, le véhicule doit être conditionné en réalisant soit deux cycles EUDC pour un véhicule de type Diesel. Le véhicule doit ensuite rester dans une salle de macération à température ambiante (entre 20 et 30°C) pendant une durée comprise entre 6 et 36 heures. Avant 2000, le véhicule effectuait une phase de ralenti de 40s avant le démarrage du test et le prélèvement des gaz d'échappement. Depuis 2000, le prélèvement des émissions se fait dès le tour de clé. Cette procédure avec départ à froid est plus contraignante vis-à-vis des émissions, car elle ne permet pas le préchauffage des système post-traitement (exemple : pot catalytique qui engendre des réactions d'oxydation et de réduction à partir de 400°C).

## B.2 Système de prélèvement réglementé

Pendant la durée du cycle, un prélèvement des gaz d'échappement est nécessaire pour en assurer l'analyse. Les systèmes de prélèvement et les méthodes d'analyses sont à présent identiques pour tous les pays et basés sur le prélèvement d'un échantillon dans un débit total de gaz constant. Cette méthode de prélèvement est appelée CVS (Constant Volume Sampling) ou aussi parfois "prélèvement à débit variable". Ce système, fondé sur le principe de l'aspiration à volume constant du gaz dilué, a vu le jour aux États-Unis dans les années 1970. Il a été adopté par l'Europe en 1982 en remplacement d'un système prélevant la totalité des gaz bruts. Elle consiste à réaliser une dilution variable de l'aérosol d'échappement avec de l'air ambiant filtré pour maintenir un débit total (échappement + air) constant dans toutes les conditions de marche [56]. Ceci permet de se rapprocher des conditions de dilution de l'échappement dans l'air ambiant en sortie d'échappement. Le schéma de principe du système complet est représenté à la figure [cvs].

Cette nouvelle méthode a l'inconvénient de devoir analyser des gaz dilués, donc à faible concentration, mais présente aussi des avantages :

- pouvoir déterminer directement les masses des polluants émis
- éviter les problèmes de condensation de l'eau et des hydrocarbures contenues dans les gaz d'échappement
- travailler sur un échantillon et non sur la totalité du gaz d'échappement.

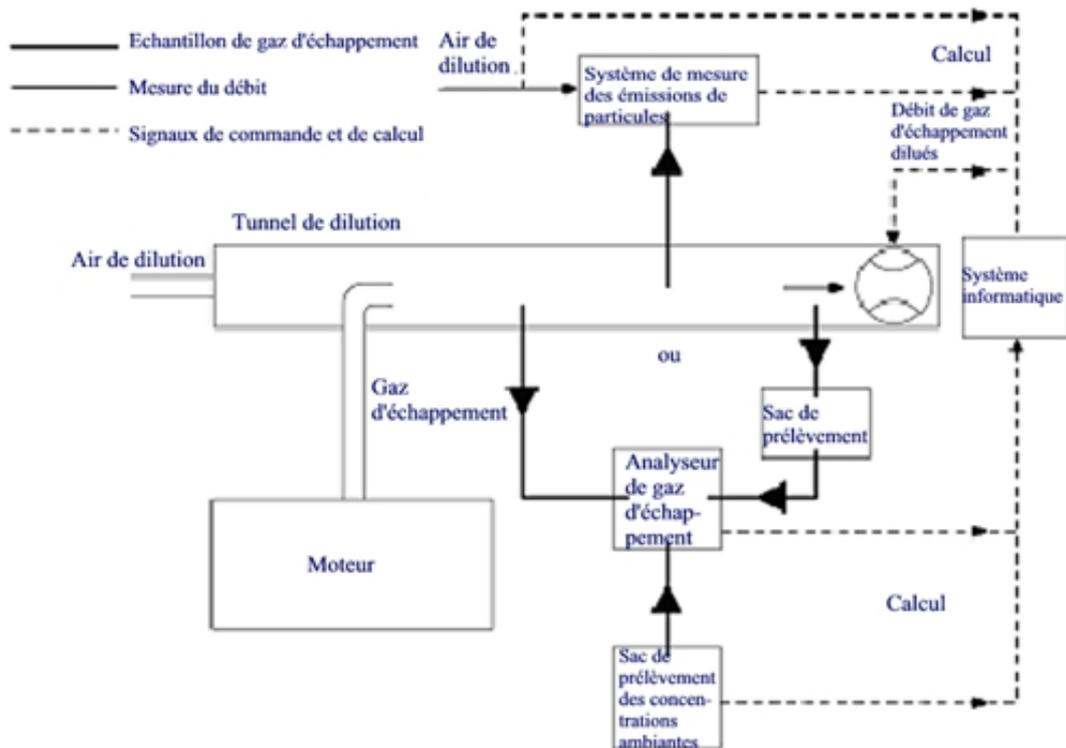


FIGURE B.2.1 – Schéma de principe du système de mesure sur le flux total (CVS) [58]

Un ensemble de pompes permet, pendant tout l'essai, de collecter en continu dans des sacs des fractions constantes du gaz d'échappement d'une part et de l'air de dilution d'autre part [56]. Les polluants règlementés (CO, HC et NOx) sont analysés à la fin de chaque séquence dans les sacs contenant le gaz d'échappement et dans l'air de dilution selon les méthodes d'analyses présentées ci-après. Dans le cas des moteurs Diesel, les risques de condensation des hydrocarbures plus lourds à l'intérieur des sacs obligent à réaliser l'analyse en continu des HC. L'essai des voitures Diesel implique la mesure des particules émises. Les particules étant retenues sur filtre, il est impossible d'assurer une filtration totale de l'échappement car la contre pression résultante modifierait le fonctionnement du moteur et les émissions correspondantes. Il faut donc prélever une fraction connue et représentative de l'aérosol s'échappent du moteur. Pour ce faire, un "tunnel" de dilution de longueur suffisante permet une homogénéisation du mélange aérosol et air de dilution du système CVS avant la sonde de prélèvement destinée à la mesure des particules.

### B.3 Analyse règlementée des polluants

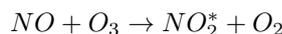
Les réglementations sur les mesures des émissions des gaz indiquent quelle méthode il faut utiliser pour chaque polluant. Les gammes de mesure doivent tenir compte de la dilution des gaz d'échappement ; les teneurs à analyser sont souvent faibles et proches des valeurs mesurées dans l'air ambiant avec les véhicules actuels fortement pollués [8].

### B.3.1 Mesure de CO et CO<sub>2</sub>

La mesure est basée sur l'absorption d'un rayonnement Infra-Rouge (IR) par les molécules de l'échantillon. Les molécules formées d'au moins deux atomes différents (CO, CO<sub>2</sub>, NO...) à la différence des gaz constitués d'atomes identiques (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) absorbent le rayonnement IR en transformant l'énergie lumineuse reçue en énergie de vibration-rotation des molécules, détectable sous forme de chaleur [56]. En choisissant les longueurs d'onde spécifiques aux liaisons des molécules de l'échantillon (C=O et C≡O dans ce cas-ci), il est possible de déterminer la teneur en CO et CO<sub>2</sub> du gaz placé sur le trajet du rayonnement en mesurant son niveau d'absorption. Les analyseurs sans dispersion spectral, appelés NDIR (Non-Dispersive InfraRed), sont utilisés pour détecter le CO et le CO<sub>2</sub> des gaz d'échappement.

### B.3.2 Mesure des NOx

La mesure des émissions de NOx se fait par chimiluminescence. Cette méthode est basée sur le fait que certaines molécules réémettent des ondes électromagnétiques si on leur fournit l'énergie appropriée. Le rayonnement de cette onde est caractéristique de la molécule analysée et son intensité dépend de sa concentration. Une quantification est donc possible. Dans cette méthode, les oxydes d'azote (NO) réagissent avec de l'ozone (O<sub>3</sub>) pour former du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) à l'état excité (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>). Le retour à l'état normal de NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> s'accompagne d'une émission de photons d'énergie  $h\nu$  (dans la bande 0,6 à 3  $\mu m$  [56]) dont le nombre est proportionnel à la quantité de NO. Le résultat de l'analyse est linéairement proportionnel à la quantité de NO ayant réagi :



où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J.s$ ) et  $\nu$  la fréquence du photon (Hz)

### B.3.3 Mesure des HC

La mesure des hydrocarbures se fait par ionisation à flamme. L'introduction dans une flamme alimentée par un mélange air-hydrogène, peu ionisée, de composés carbonés engendre des ions détectables sous forme de courant électrique entre une électrode portée à 100-300V et une seconde électrode constituée par le brûleur [56]. Le courant qui s'établit est proportionnel au nombre d'atomes présents dans les produits hydrocarbonés présents dans le gaz à analyser. Cette méthode mesure la masse de carbone présente sans distinction de la nature des hydrocarbures.

### B.3.4 Mesure de la masse des particules

La masse des particules est déterminée par la différence de poids de filtres pesés au début et la fin de l'essai. Le système comprend 2 filtres installés en série, le premier servant à la mesure et le deuxième servant à vérifier l'efficacité du premier.

# Annexe **C**

## Plan du montage expérimental

Le montage expérimental se divise en cinq parties : l'alimentation, le chauffage, l'échangeur, le by-pass et le condenseur. Les figures ci-après détaille les différents circuits du dispositif.



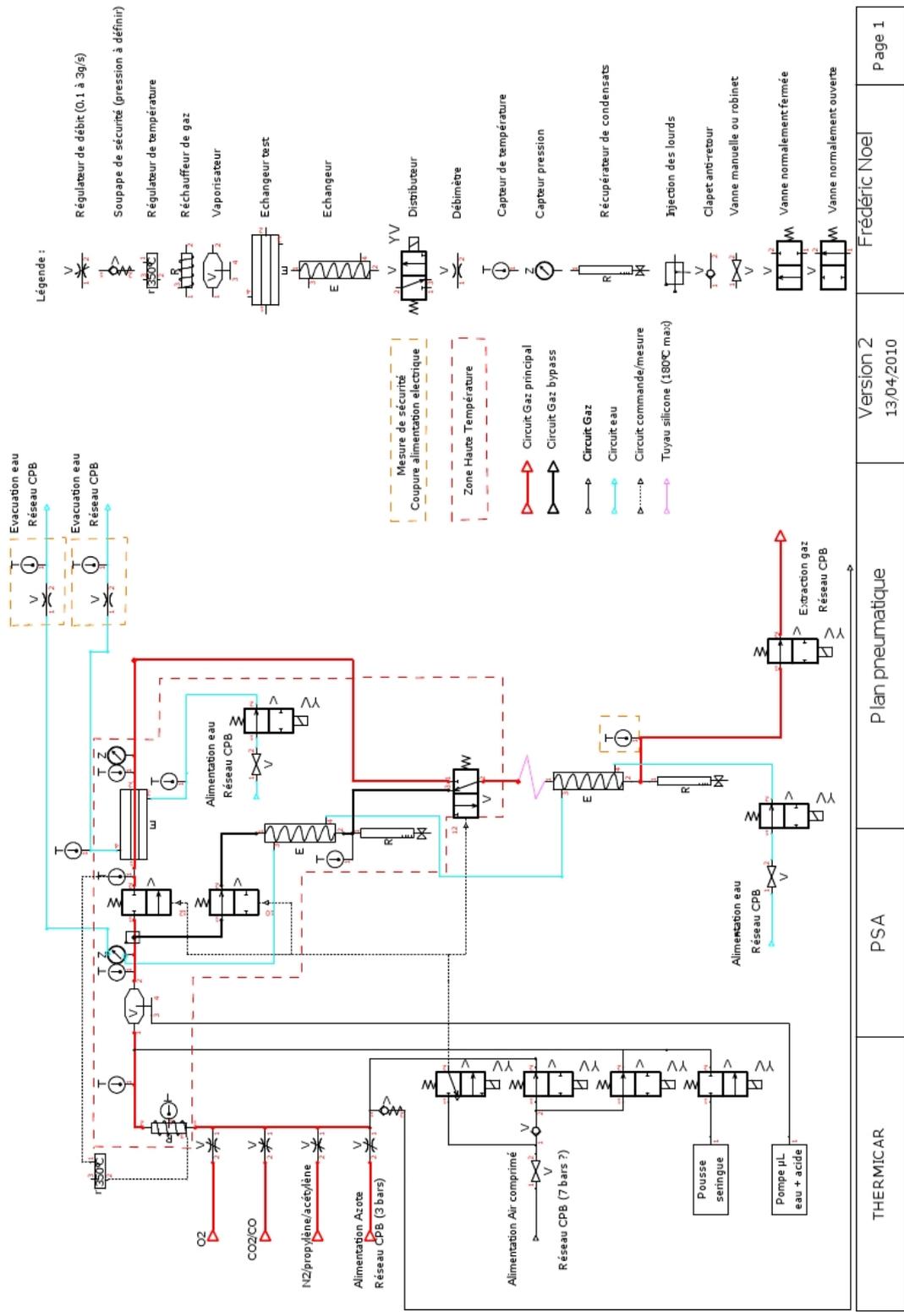


FIGURE C.0.2 – Schéma détaillé du montage expérimental présentant les circuits de gaz, d'eau et commande/mesure



## Consignes imposées au système

### D.1 Températures au niveau du réchauffeur

Le tableau D.1.1 présente les températures de consigne du réchauffeur et du fil chauffant nécessaires pour obtenir des températures de l'ordre de 250, 350 ou 450°C en entrée d'échangeur pour un débit de 1 g/s. Il est nécessaire d'ajuster ces valeurs à 5 ou 10°C près selon les débits utilisés.

Température en amont de l'échangeur (°C)	Température de consigne du réchauffeur (°C)	Température de consigne du fil chauffant (°C)
250°C	385	260
350°C	490	360
450°C	590	460

TABLE D.1.1 – Températures de consigne du réchauffeur et du fil chauffant pour des températures de 250, 350 ou 450°C en entrée d'échangeur

### D.2 Débits

#### D.2.1 Plan d'expérience sur les conditions opératoires

Les tableaux D.2.1 et D.2.2 présentent les débits imposés à chaque produit pour des débits de gaz totaux de 0,5 et 0,75 g/s.

Produits	Débit	Consigne en %
$N_2$	20,2 NL/min	13
$CO_2/CO$	0 NL/min	0
$O_2$	3 NL/min	15
$N_2$ /propylène/acétylène	1,3 NL/min	6
Phase organique	204 $\mu$ L/min	
Phase aqueuse	55,5 g/h	

TABLE D.2.1 – Débits pour une expérience avec un mélange sans  $CO_2/CO$  à un débit total de 0,5 g/s

Produits	Débit	Consigne en %
$N_2$	43,9 NL/min	29
$CO_2/CO$	0 NL/min	0
$O_2$	6,4 NL/min	32
$N_2$ /propylène/acétylène	0 NL/min	0
Phase organique	328 $\mu$ L/min	
Phase aqueuse	115,3 g/h	

TABLE D.2.3 – Débits pour une expérience avec un mélange sans  $CO_2/CO$  et alcènes (acétylène, propène et 1-dodécène) à un débit total de 1 g/s

Produits	Débit	Consigne en %
$N_2$	41,3 NL/min	28
$CO_2/CO$	0 NL/min	0
$O_2$	6,4 NL/min	32
$N_2$ /propylène/acétylène	2,7 NL/min	13
Phase organique	279 $\mu$ L/min	
Phase aqueuse	115,4 g/h	

TABLE D.2.4 – Débits pour une expérience avec un mélange sans  $CO_2/CO$  et ester méthylique à un débit total de 1 g/s

Produits	Débit	Consigne en %
$N_2$	30,4 NL/min	20
$O_2$	4,5 NL/min	22
$N_2$ /propylène/acétylène	2,0 NL/min	10
Phase organique	307 $\mu$ L/min	
Phase aqueuse	83,2 g/h	

TABLE D.2.2 – Débits pour une expérience avec un mélange sans  $CO_2/CO$  à un débit total de 0,75 g/s

## D.2.2 Plan d'expérience chimique

Nous avons des essais à iso débit (1g/s) avec des compositions de mélange de gaz différentes. Les tableaux suivants présentent les débits à imposer à chaque produit pour chacune des expériences.

### D.2.2.1 Expérience sans alcènes

Le tableau ci-dessous présente les débits à imposer pour l'essai sans alcènes du plan d'expérience chimique.

### D.2.2.2 Expérience sans ester

Ces débits sont utilisés pour les deux essais sans ester du plan d'expérience chimique. Dans le cas où on enlève l'acide, la solution acide est remplacée par de l'eau tout en gardant le même débit de phase aqueuse.

## Étude du vaporisateur

Nous avons mesuré le débit de notre pompe (débit en entrée du vaporisateur) et celui en sortie de vaporisateur après sa condensation en mesurant le poids de l'eau avec la balance en fonction du temps. La bougie est réglée à sa puissance maximale de 80 Watt. Les photographies du montage sont présentées ci-dessous (cf. figure E.0.1).

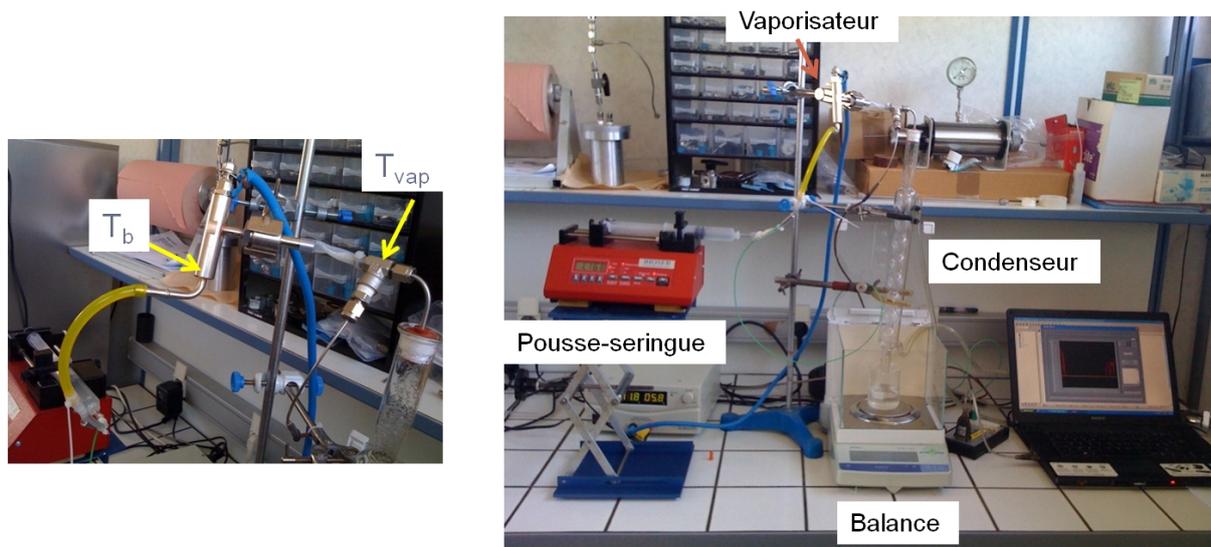


FIGURE E.0.1 – Tests de fonctionnement du vaporisateur

Le vaporisateur nous permet de chauffer l'eau et de la vaporiser. La vapeur injectée sort généralement vers 100-104°C ; on a une vapeur légèrement surchauffée. Pour une gamme de débit entre 100 et 600 mL/h, on observe un débit correct. Sur le graphique ci-dessous (cf. figure E.0.2), la courbe verte représente le débit mesuré, la courbe rouge la température à l'entrée du vaporisateur (proche de la bougie) et la courbe bleue la température en sortie du vaporisateur.

Pour des débits plus faibles, par exemple 50 mL/min (cf. figure E.0.3), on a un débit non régulier qui présente des paliers. Cela est dû au fait que la bougie a une puissance trop importante par rapport au débit. Il sera donc important de réguler la puissance de la bougie en fonction du débit pour avoir un débit régulier avec une vapeur à 100°C en sortie et non une vapeur surchauffée ( $T > 100^\circ\text{C}$ ).

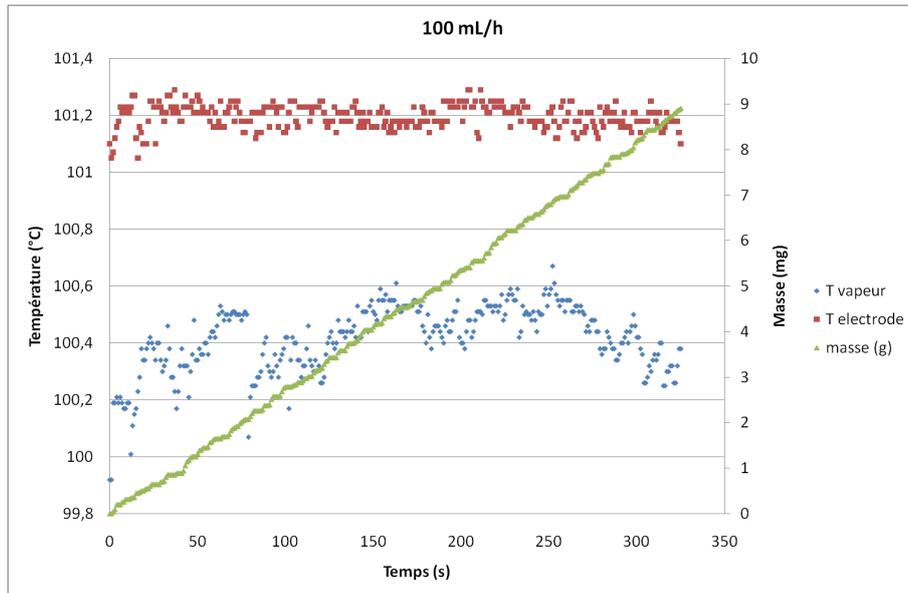


FIGURE E.0.2 – Évolution des températures et de la masse pour un débit de 100mL/h

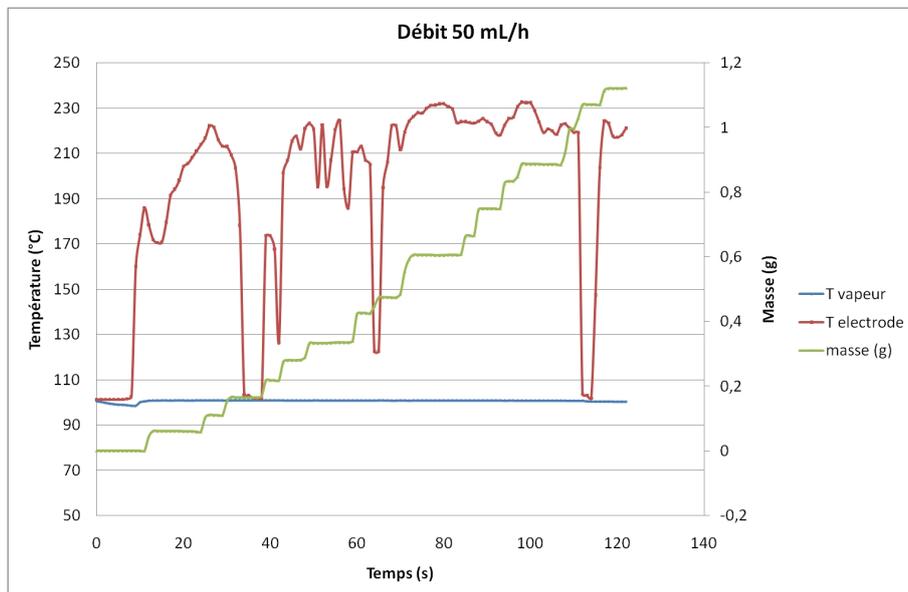


FIGURE E.0.3 – Évolution des températures et de la masse pour un débit de 50mL/h

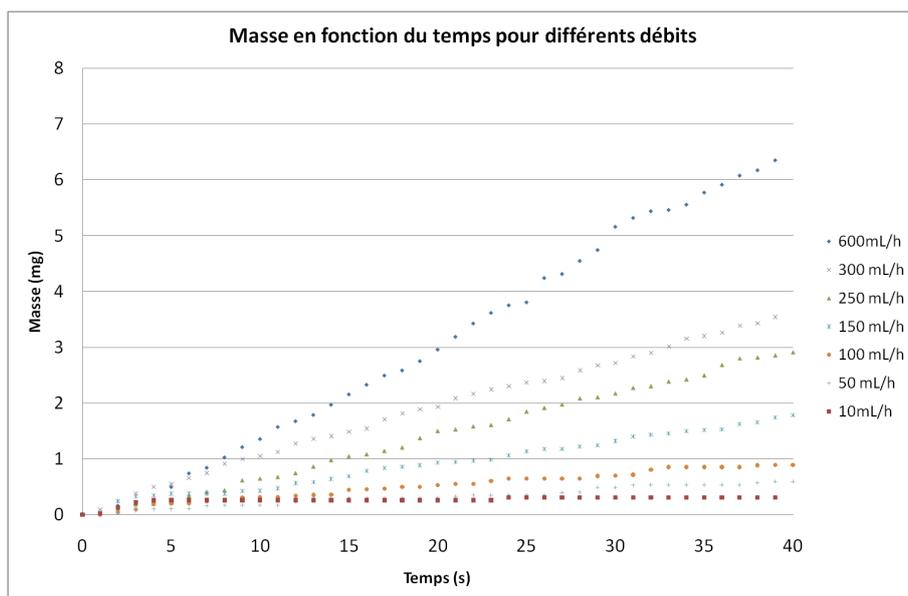


FIGURE E.0.4 – Évolution de la masse en fonction du temps pour différents débits

Lors de la mise en place du régime, le débit n'est pas toujours régulier (cf. figure E.0.4).

Par contre, si on étudie le débit lorsque le régime est établi, sur des intervalles de temps plus longs, on observe que le débit et les températures sont constants quelque soit le débit (cf. figure E.0.5).

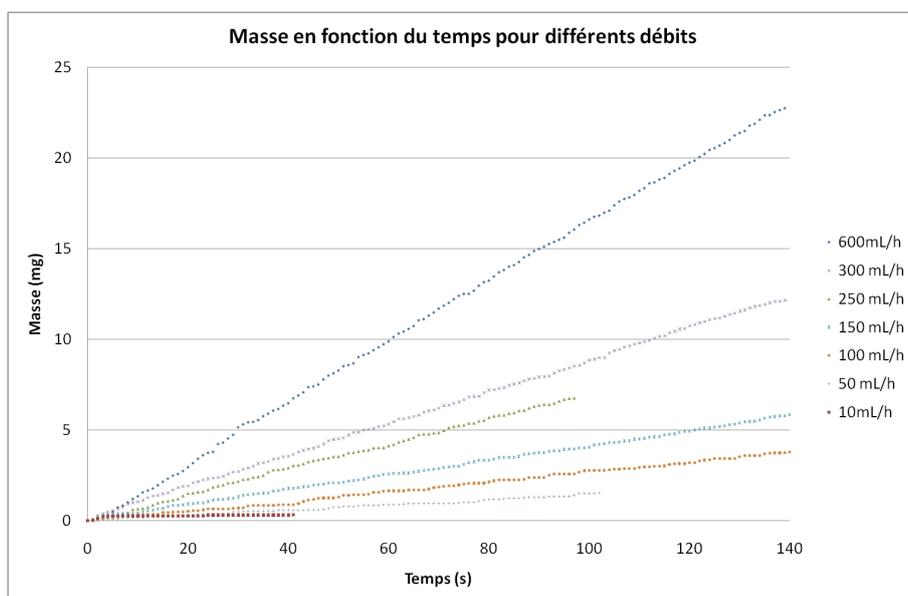


FIGURE E.0.5 – Évolution de la masse en fonction du temps pour différents débits sur un intervalle de temps plus long

Si on passe à une plus petite échelle de temps, on remarque que le débit n'est pas du tout constant. Nous avons fait trois types de mesures de débit : 1) mesure du débit directement en sortie du pousse-seringue, 2) Mesure du débit en sortie du vaporisateur, directement dans un b cher rempli d'eau, 3) Mesure du débit en sortie de vaporisateur après passage dans un réfrigérant. Les résultats sont présentés ci-dessous.

Tout d'abord, on peut remarquer que le pousse-seringue produit des variations de débits saccadées inh -

rentes à son fonctionnement (cf. figure E.0.6). Cependant un écart type de 3 pour une moyenne de 151,6 ml/h est raisonnable.

Avec l'utilisation du vaporisateur le débit est bien plus irrégulier, on obtient un écart type de l'ordre de 15 pour 150 ml/h (cf. figure E.0.7), augmenté par l'utilisation du réfrigérant (cf. figure E.0.8) qui ne permet pas d'obtenir un débit en sortie aussi régulier que celui en entrée (débit obtenu par une succession de gouttes se formant au cours du temps). De par sa conception, le vaporisateur ne peut que donner un débit avec des irrégularités (succession de gouttes d'eau qui se vaporisent).

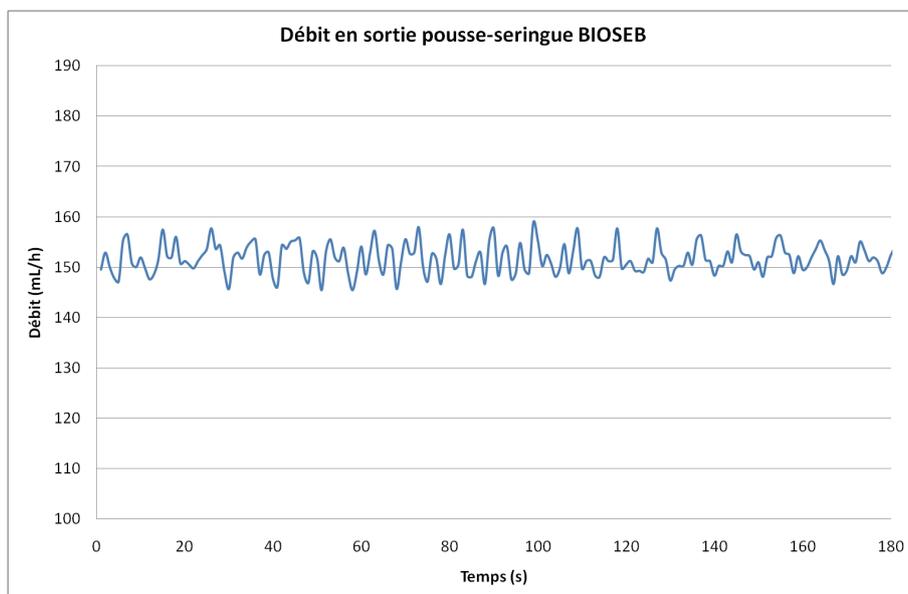


FIGURE E.0.6 – Débit en fonction du temps en sortie du pousse-seringue (Moy=151.6 ml/h - Ecart-type=3ml/h)

Enfin, nous avons remarqué aussi que la température locale au niveau de la bougie peut être très élevée. Nous pouvons atteindre les 400°C au moins (cf. figure E.0.9). Il est donc envisageable d'avoir déjà des réactions dans le vaporisateur dû à ces fortes températures.

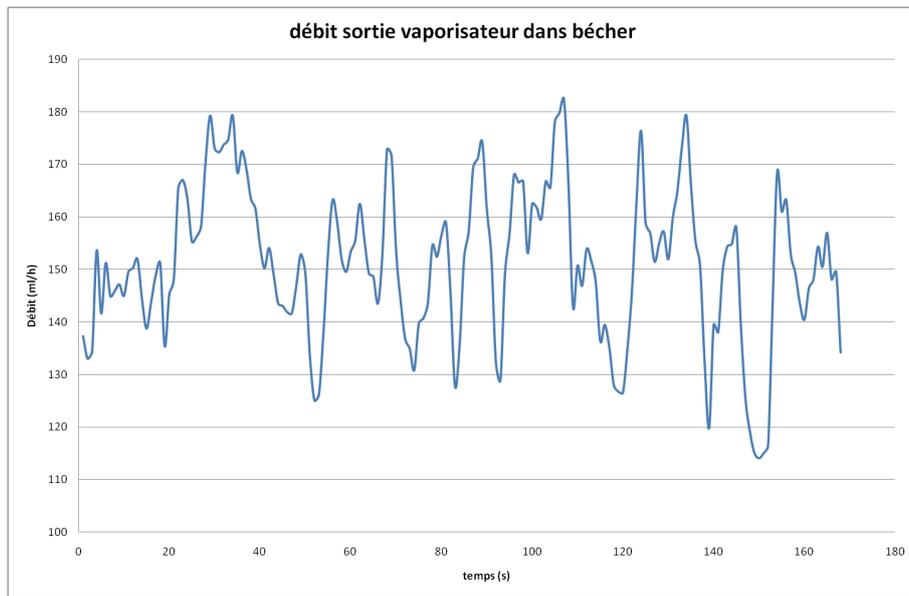


FIGURE E.0.7 – Débit en fonction du temps en sortie du vaporisateur (Moy=149.6 ml/h - Ecart-type=14.5 ml/h)

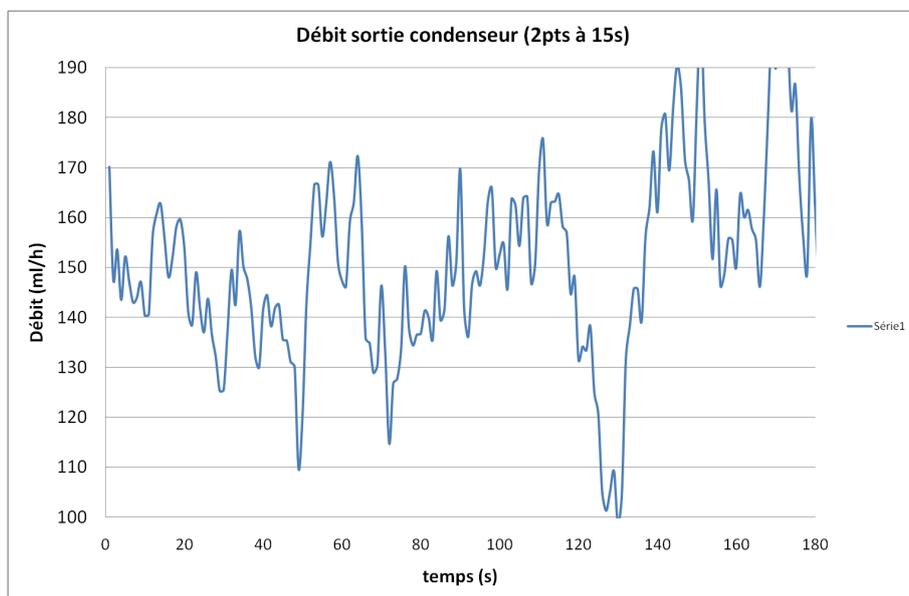


FIGURE E.0.8 – Débit en fonction du temps en sortie du condenseur (Moy=145.1 ml/h - Ecart-type=19 ml/h)

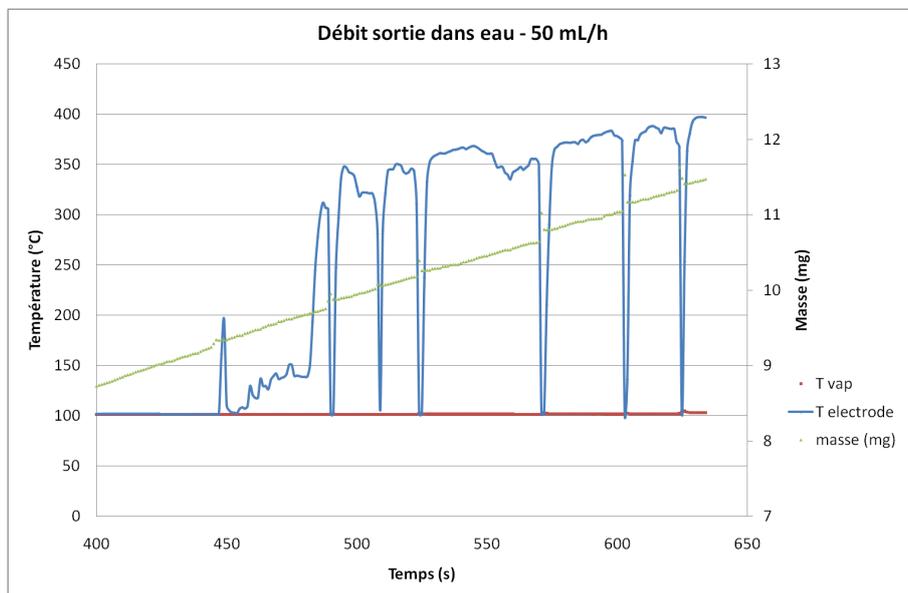


FIGURE E.0.9 – Températures et masse en fonction du temps pour un débit d'eau de 50 ml/h

## Détermination de la résistance thermique d'un dépôt avec une caméra Infra-Rouge sur un tube encrassé

Les premiers essais en caméra Infra-Rouge (IR) ont été effectués sur un tube encrassé fourni par PSA Peugeot Citroën. Nous souhaitons observer les champs de température dans le tube, plus particulièrement dans la partie linéaire ne contenant pas de sur-épaisseur (rectangle rouge - cf. figure F.0.1).



FIGURE F.0.1 – Premier tube testé avec la caméra Infra-rouge

Pour cela nous passons un gaz chaud à l'intérieur du tube et observons en caméra IR la paroi lors de la montée en température puis la descente en température après avoir stoppé l'écoulement du gaz chaud. Ensuite nous avons nettoyé le tube avec de l'acétone et l'avons passé aux ultra-sons pour enlever la faible couche de dépôt présente à l'intérieur du tube. Nous avons à nouveau fait circuler le gaz chaud et avons observé à la caméra la même partie du tube.

Nous avons analysé les champs de température obtenus dans le tube cylindrique en écrivant des modèles à la fois pour la montée en température et pour la descente en température.

### F.1 Première phase : Montée en température

Tout d'abord nous avons fait plusieurs hypothèses.

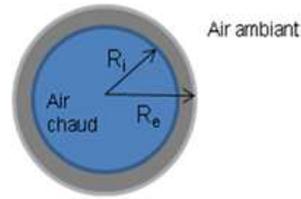


FIGURE F.1.1 – Coupe transversale schématique du tube lors de la phase de montée en température

a) Le flux transféré de l'intérieur vers la paroi  $\Phi_i$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) est :

$$\phi_i = h_i(T_c - T(r = R_i)) \quad (\text{F.1.1})$$

avec

$h_i$  le coefficient de transfert thermique du film interne ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T_c$  la température du gaz chaud à l'intérieur du tube (K)

b) Le flux par perte  $\Phi_e$  entre le tube et l'extérieur du tube ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) est :

$$\phi_e = h_e(T_a - T(r = R_e)) \quad (\text{F.1.2})$$

avec

$h_e$  le coefficient de transfert thermique du film externe ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T_a$  la température de l'air ambiant (K)

c) La variation de température en fonction du temps équivaut à

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\alpha_{ac}}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left( r \frac{\delta T}{\delta r} \right)$$

avec

$\alpha_{ac}$  la diffusivité thermique de l'acier ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$r$  le rayon (m)

Nous avons deux conditions limites pour ce premier cas :

$$\text{Pour } r=R_e : -\frac{1}{\lambda_{ac}} \frac{\delta T}{\delta r} = \Phi_e$$

$$\text{Pour } r=R_i : -\frac{1}{\lambda_{ac}} \frac{\delta T}{\delta r} = \Phi_i$$

avec

$\lambda_{ac}$  la conductivité thermique de l'acier ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$\Phi_i$  le flux thermique entre le tube et le gaz intérieur

$\Phi_e$  le flux thermique entre le tube et l'air extérieur

## F.1. PREMIÈRE PHASE : MONTÉE EN TEMPÉRATURE

---

Nous avons une condition initiale :

Quelque soit le rayon  $r$ ,  $T = T_a$  ( $T_a$  est la température ambiante)

Pour chaque tube (encrassé et propre) nous avons fait deux mesures. Les résultats sont présentés dans le graphe F.1.2. Nous avons présenté la température moyenne de la zone choisie en fonction du temps. Les graphes sont des courbes exponentielles pouvant être exprimés par l'équation F.1.3

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{1}{\tau_1}(T_c - T) \quad (\text{F.1.3})$$

où  $\tau_1$  est le temps caractéristique de chacune des courbes.

La solution de cette équation est  $T = T_a + (T_c - T_a)(1 - \exp(-t/\tau_1))$ .

Nous remarquons que le temps caractéristique du tube propre est plus petit que celui du tube encrassé.

$$\tau_{1,p} < \tau_{1,e}$$

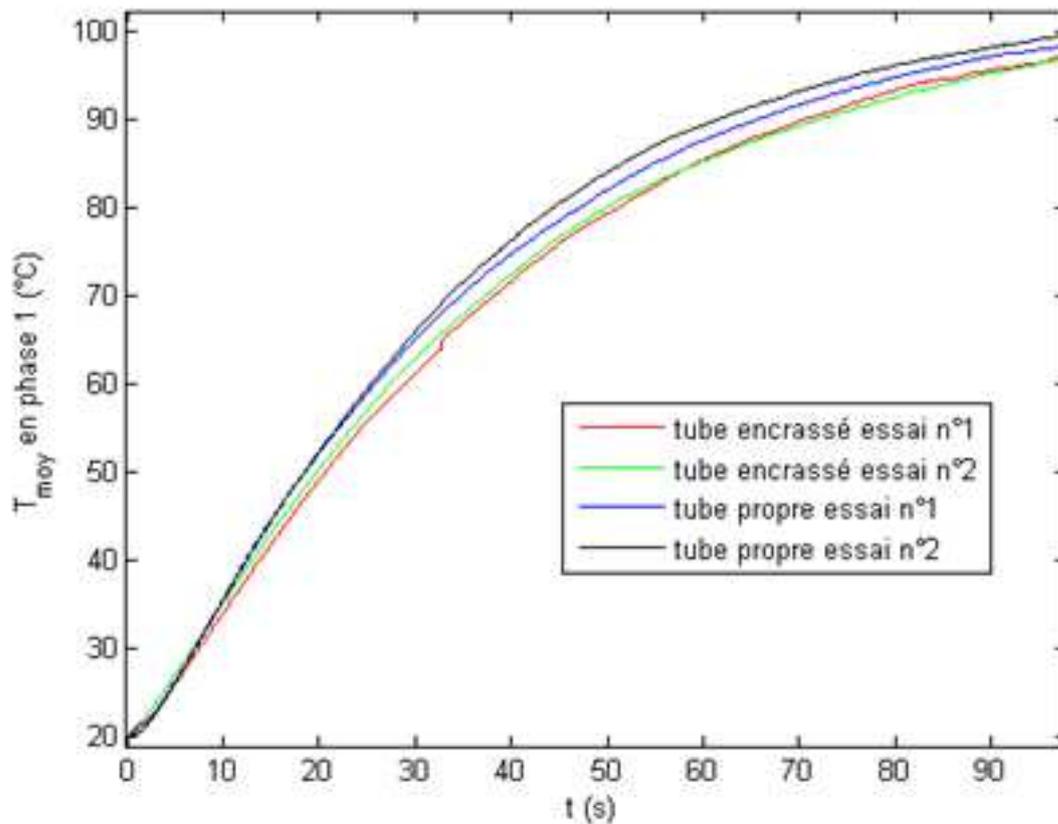


FIGURE F.1.2 – Température moyenne en fonction du temps pour chacun des essais en montée en température

## F.2 Deuxième phase : Descente en température

Tout comme la première phase, nous faisons plusieurs hypothèses.

a) Comme précédemment, nous avons un flux par perte  $\Phi_e$  entre le tube et l'extérieur du tube ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) :

$$\phi_e = h_e(T_a - T(r = R_e)) \quad (\text{F.2.1})$$

avec

$h_e$  le coefficient de transfert thermique du film externe ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T_a$  la température de l'air ambiant (K)

b) Nous nous intéressons ensuite aux flux associés à l'acier

La variation de température en fonction du temps reste inchangée par rapport au premier cas :

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\alpha_{ac}}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left( r \frac{\delta T}{\delta r} \right)$$

avec

$\alpha_{ac}$  la diffusivité thermique de l'acier ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$r$  le rayon (m)

Nous avons deux conditions limites. La première reste inchangée :

$$\text{Pour } r=R_e : -\frac{1}{\lambda_{ac}} \frac{\delta T}{\delta r} = \Phi_e$$

La deuxième condition limite est différente de celle du premier cas car cette fois-ci nous n'avons pas un apport de chaleur continu venant du gaz chaud introduit.

$$\text{Pour } r=R_i : -\frac{1}{\lambda_{ac}} \frac{\delta T}{\delta r} \Big|_{r=R_i^+} = -\frac{1}{\lambda_{air}} \frac{\delta T}{\delta r} \Big|_{r=R_i^-}$$

avec

$\lambda_{ac}$  la conductivité thermique de l'acier ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$\lambda_{air}$  la conductivité thermique de l'air ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$\Phi_i$  le flux thermique entre le tube et le gaz intérieur

Nous avons comme condition initiale, quelque soit le rayon  $r$ , la température  $T=T_c$ , avec  $T_c$  la température chaude moyenne de l'air à l'intérieur du tube.

c) Enfin, nous nous intéressons aux flux associés à l'air à l'intérieur du tube.

La variation de température en fonction du temps équivaut à

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{\alpha_{air}}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left( r \frac{\delta T}{\delta r} \right)$$

avec

$\alpha_{air}$  la diffusivité thermique de l'air ( $m^2/s$ )

$r$  le rayon (m)

Les conditions limites sont dans ce cas-ci :

Pour  $r=R_i$ , elles sont identiques à celle de l'acier

$$-\frac{1}{\lambda_{ac}} \frac{\delta T}{\delta r} \Big|_{r=R_i^+} = -\frac{1}{\lambda_{air}} \frac{\delta T}{\delta r} \Big|_{r=R_i^-}$$

Pour  $r=0$ ,  $\frac{\delta T}{\delta r} = 0$  (Condition de symétrie)

Nous faisons le même type de mesure que pour la montée en température. Nous obtenons aussi des courbes exponentielles exprimées par l'équation :

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{1}{\tau_2} (T_a - T) \tag{F.2.2}$$

où  $\tau_2$  est le temps caractéristique de chacune des courbes.

La solution de cette équation est  $T = T_a + (T_c - T_a) \exp(-t/\tau_2)$ .

Le graphique est présenté ci-dessous (cf. graphe F.2.1. Nous remarquons que les quatre courbes se superposent, leurs temps caractéristiques sont très proches.

$$\tau_{2,p} \approx \tau_{2,e}$$

Cela provient du fait que dans ce deuxième cas on observe plutôt les pertes de chaleur de l'acier vers l'extérieur, qui sont proches que l'on ait ou pas le dépôt.

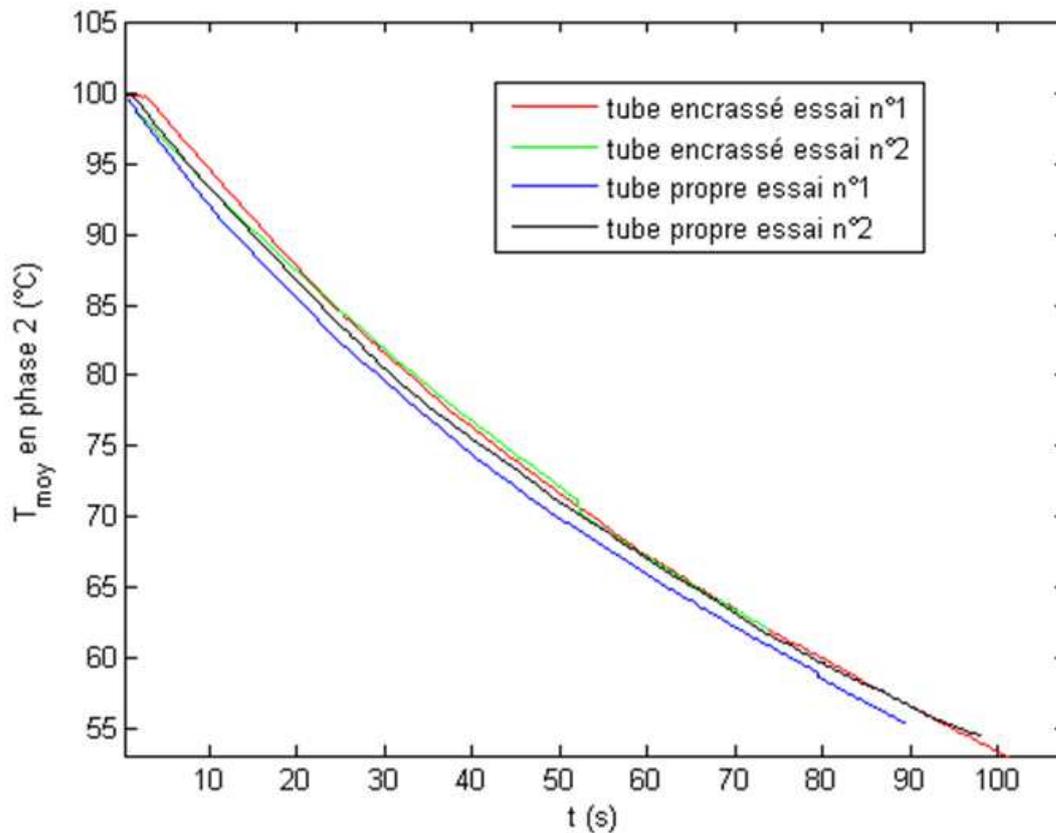


FIGURE F.2.1 – Température moyenne en fonction du temps lors de la descente en température

### F.3 Conclusion

Pour conclure sur ces premiers tests avec la caméra IR, on remarque que l'encrassement induit une résistance au transfert supplémentaire que l'on peut détecter lors de la montée en température dans le tube. L'encrassement est expérimentalement mesurable, même avec un dépôt proche du millimètre. Les résultats sont résumés dans le tableau F.3.1.

A partir du temps caractéristique, il est possible de déterminer le coefficient de transfert thermique si l'on connaît la masse volumique et la chaleur spécifique  $C_p$  du matériau.

$$\tau = \frac{h}{\rho C_p}$$

Cas	Montée en température	Descente en température
propre	36,6 +/- 0,6	87,4 +/- 2,1
encrassé	39,5 +/- 0,7	115,4 +/- 5,1

TABLE F.3.1 – Récapitulatif des temps caractéristiques (s) des différents essais

## Conception de l'échangeur

Plusieurs prototypes ont été conçus avant d'obtenir l'échangeur final. Cette annexe détaille les différentes étapes de la conception.

### G.1 Premier prototype

La première étape dans la conception de l'échangeur fut son dimensionnement. La géométrie et les dimensions de la section étant déjà choisie (cf. section 3.6), il restait à déterminer sa longueur. Le dimensionnement a été effectué à l'aide d'un code 1D basé sur les échanges thermiques dans l'échangeur. La démarche est détaillée dans la section 5.2.2 du chapitre 5. Le calcul donne une longueur de 40 cm pour satisfaire aux conditions les plus défavorables (débit massique total de 3g/s et température de l'eau de refroidissement de 90°C). Les figures G.1.1 et G.1.2 montrent un schéma et une photo de ce premier prototype.

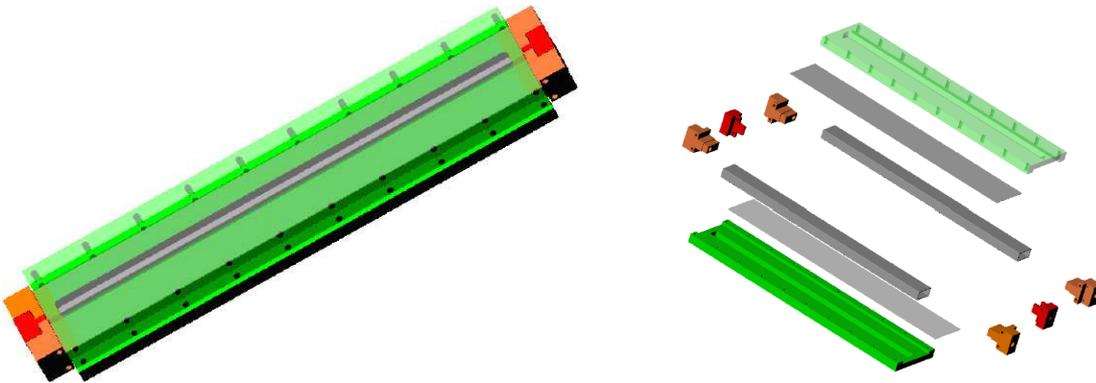


FIGURE G.1.1 – Dessin du prototype du premier échangeur

Une des principales difficultés de conception fut d'assurer une étanchéité suffisante étant donné la contrainte d'avoir un dispositif démontable. Il ne devait pas y avoir de fuites aux pressions subies par l'échangeur. Les premiers tests ont indiqués des faiblesses dans la fabrication : soudure entraînant des fuites entre l'eau et le gaz, fuites au niveau du joint aux extrémités de l'échangeur... De plus, en entrée d'échangeur, nous passons d'une section circulaire à une forme rectangulaire, ce qui perturbe l'écoulement. Ces aspects négatifs ont été pris en compte pour la fabrication d'un deuxième échangeur.

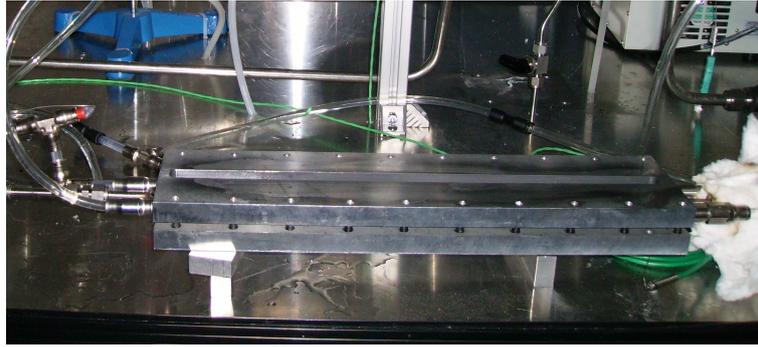


FIGURE G.1.2 – Photo du premier prototype de l'échangeur

## G.2 Deuxième prototype

Le deuxième échangeur a été fabriqué en faisant appel à la société AGERMIS pour une partie de la conception de l'échangeur. Cela a permis d'éviter les défauts de soudure. La géométrie de la section reste la même que précédemment. Cet échangeur a la particularité d'être en deux parties. Nous avons une première section de longueur de 10 cm qui n'est pas refroidie par de l'eau suivie par une deuxième d'une longueur de 40 cm refroidie par de l'eau en contre courant, similaire à l'échangeur précédent (cf. figure G.2.1). Cette « préchambre » est ajoutée pour éviter les turbulences. Afin de connaître la température en entrée de la partie refroidie, un thermocouple a été ajouté dans l'échangeur. Cependant ce système ne donne pas satisfaction car la mesure à l'intérieur de l'échangeur n'est pas fiable. Même si cette partie n'est pas refroidie directement par l'eau, elle l'est en partie par la masse de métal qui l'entoure.



FIGURE G.2.1 – Photo du deuxième prototype de l'échangeur

## G.3 Troisième prototype

Le troisième prototype présente des modifications en plus de celles exposées dans le chapitre 3 : insertion de thermocouples dans le tube interne de l'échangeur -en entrée et sortie- (cf. figure G.3.1), échangeur refroidi tout le long comme le premier échangeur. Le système de compression du joint a aussi été renforcé.

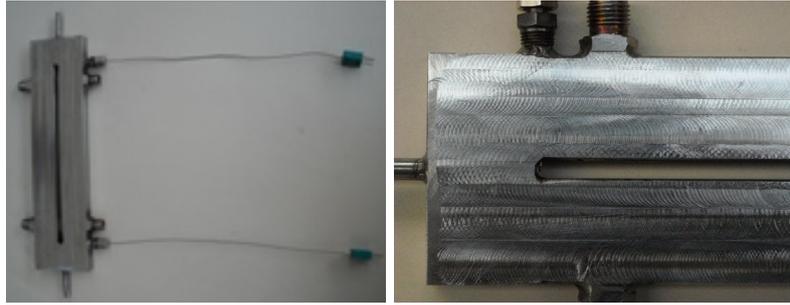


FIGURE G.3.1 – Position des thermocouples

Les thermocouples insérés dans l'échangeur devaient donner des mesures supplémentaires de température à l'intérieur de l'échangeur. Ainsi nous aurions pu associer la température du bulk à celle mesurée en surface de l'échangeur par la caméra IR. Cependant nous nous sommes rendus compte que le thermocouple en entrée d'échangeur modifie la forme du dépôt ; il entraîne une dissymétrie sur la formation du dépôt (cf. G.3.2). L'encrassement est moins important du côté du thermocouple. Une observation au microscope optique montre une spirale sur la surface au niveau du thermocouple (cf. figure G.3.3).

Une expérience a été faite avec un thermocouple dont l'extrémité s'arrête au niveau de la paroi (afin de remplir l'insert sans perturber l'écoulement). Le dépôt obtenu est symétrique (cf. figure G.3.4) : le thermocouple perturbait la formation du dépôt. Il a donc été décidé de ne pas mettre de thermocouple au milieu du tube de l'échangeur.



FIGURE G.3.2 – Dissymétrie des dépôts liée à la présence du thermocouple.

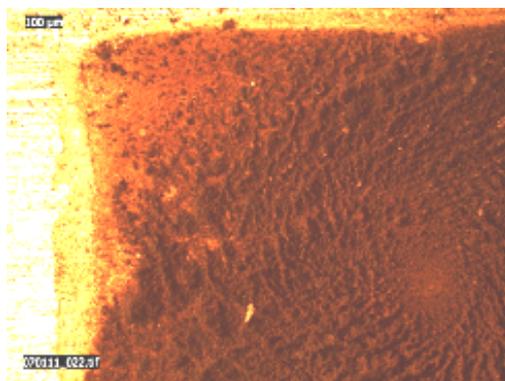


FIGURE G.3.3 – Spirale formée à la surface du dépôt



FIGURE G.3.4 – Expérience sans thermocouple dans l'échangeur : symétrie

# Thermogrammes

## H.1 Hydrocarbures lourds injectés

Je présente les thermogrammes des 4 hydrocarbures lourds injectés présents dans le mélange de gaz :

- N-hexadécane

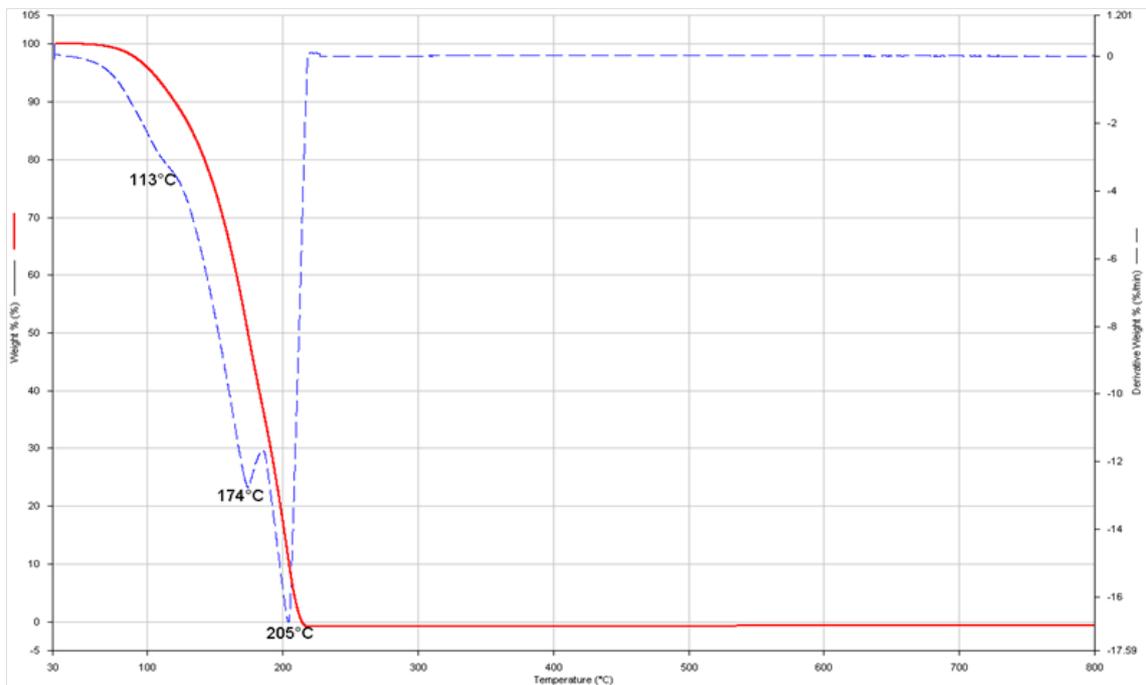


FIGURE H.1.1 – ATG du n-hexadécane

## - 1-Dodécène

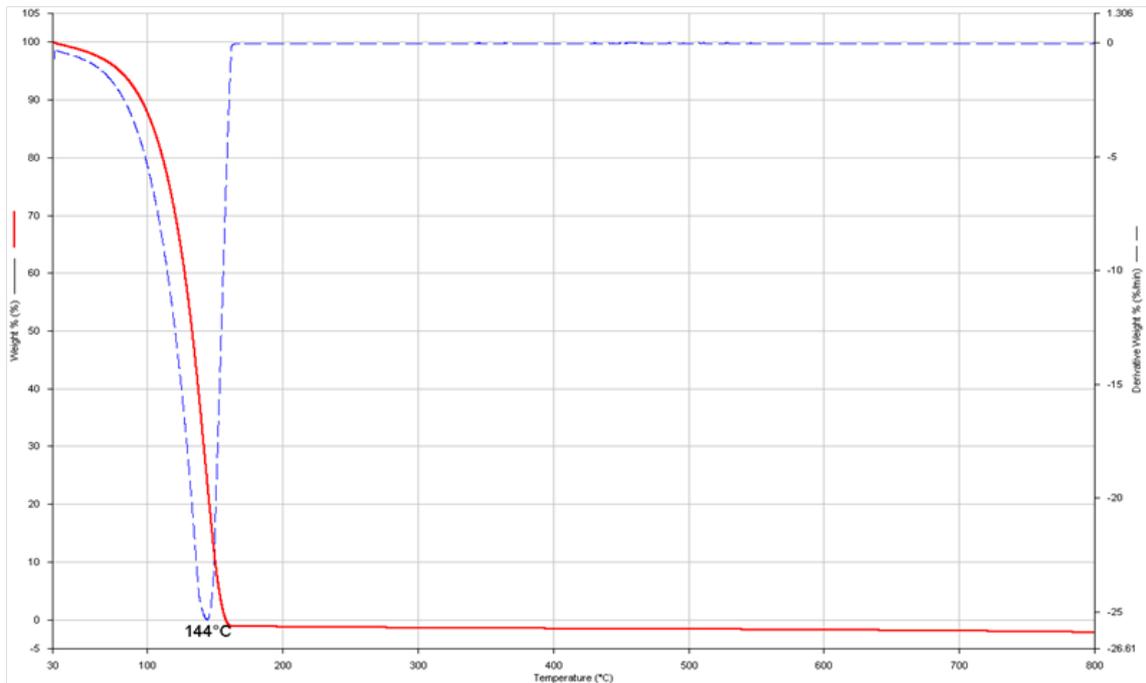


FIGURE H.1.2 – ATG du 1-dodécène

## - 1-méthylnaphtalène

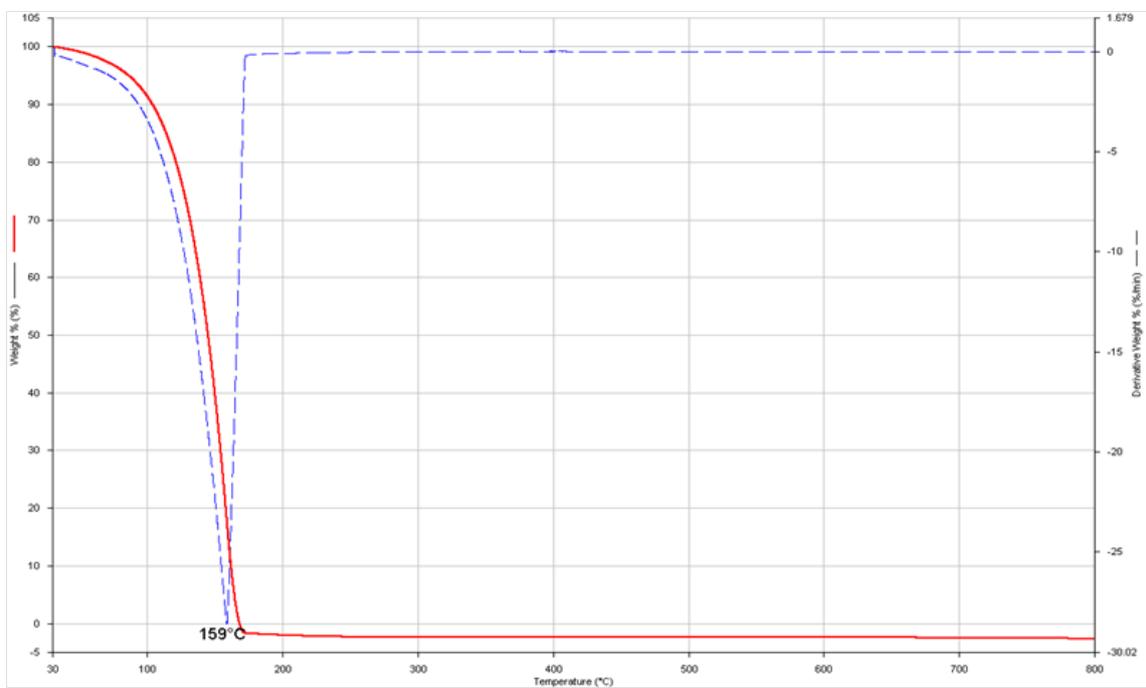


FIGURE H.1.3 – ATG du 1-méthylnaphtalène

- EMHV

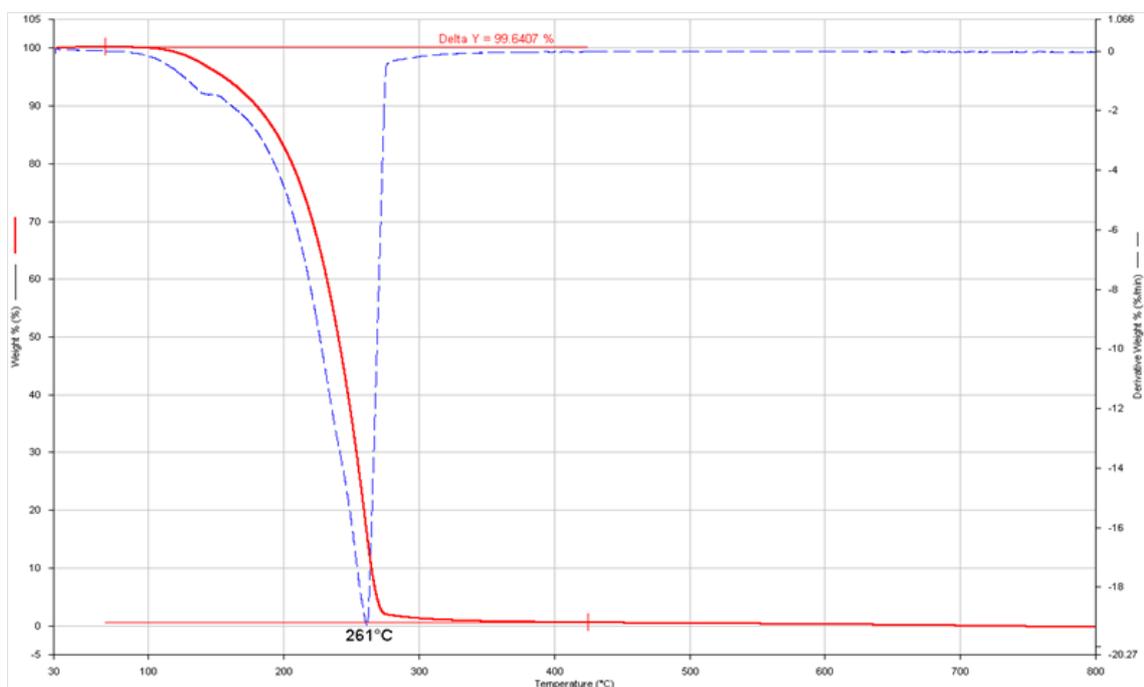


FIGURE H.1.4 – ATG du EMHV

