



# **Les polluants et la pollution atmosphérique**

## **De la modélisation à l'expérimentation**

### **Habilitation à Diriger des Recherches**

Anne VOIROL épouse JAECKER

**Docteur de l'Université Louis Pasteur -Strasbourg**

**Ingénieur de recherches à l'IFP**  
Direction "Techniques d'Applications Énergétiques"  
Département "Carburants, Lubrifiants, Émissions"



*A Pierre*

*et*

*À Caroline et Charlotte*

*Pour que jamais la chanson de Ziggy de Starmania ne soit leur hymne,  
ni celui de leurs enfants*



## Remerciements

En premier lieu, mes sincères remerciements aux Dr. V. Nollet, Pr G. Poulet, Dr F. Garin, Pr P. Rouchon, Dr Z. Benjelloun- Dabaghi, Pr Ph. Mirabel et Mr N. Jeuland qui ont accepté d'être rapporteurs et membres du jury.

Je souhaiterais remercier très chaleureusement tous ceux qui m'ont fait confiance au cours de cette vingtaine d'années de recherche.

Le professeur Philippe Mirabel qui m'a accueillie dans son laboratoire de Phyco - Chimie de l'Atmosphère, pour y faire mon DEA, suivi de ma thèse sur la formation des aérosols acides. Ses conseils m'ont été très précieux et c'est tout naturellement vers lui que je me suis tournée pour co encadrer la thèse de Melle Nguyen Thi sur la formation des particules diesel. Son expérience et sa compétence scientifique, associées à son immense gentillesse, ont grandement contribué à l'aboutissement de cette thèse. C'est encore lui qui a accepté de me soutenir pour la présentation de cette habilitation à diriger des recherches et je lui en suis très reconnaissante

Je remercie aussi Mr Alain Feugier qui n'a pas hésité à faire embaucher à l'IFP, dans la direction "Moteur", une femme, universitaire de surcroît. Son enthousiasme et nos discussions sans fin me manquent.

J'exprime ma gratitude au Dr Xavier Montagne, alors Chef du Département "Carburant – Lubrifiant – Émissions" qui a accepté de me confier des études moteurs. Sa grande compétence scientifique m'a été d'un précieux secours lors de mes débuts sur moteur.

Je suis très reconnaissante envers Mr Gaétan Monnier, Directeur de la division TAE pour son accueil et sa disponibilité. Il m'a fait confiance lorsque j'ai débuté aux moteurs et m'a soutenue lorsque j'ai voulu prendre la direction du laboratoire Pollution Automobile.

C'est à double titre que je remercie Mr Nicolas Jeuland, d'une part comme collègue de bureau pendant six ans. Sa compétence m'a été très précieuse. Il nous arrivait parfois de refaire le monde et je garderai gravées dans ma mémoire ses explications scientifiques parfois très imagées. D'autre part comme Chef du Département "Carburant – Lubrifiant – Émissions", il a permis que ce manuscrit puisse voir le jour. Je lui dois beaucoup tant au niveau professionnel que personnel.

Je remercie Mr Gunkel, Mr Geffroy et Mr Gauvin, sans qui ma reconversion aux moteurs n'aurait pu être possible. A tous les autres que j'ai appelés à mon secours, Philippe, Seb, Marcel, Michel, Xavier, Christophe, Olivier et tous ceux que j'aurais oubliés de citer, et qui ont toujours répondu présents. Je leur adresse toute ma gratitude.

Merci aux Ingénieurs et aux Techniciens du département, leurs discussions ont toujours été fructueuses et leurs conseils avisés.

Un grand merci à Jean, Pascal et Christiane, qui ont maintenu le cap au laboratoire pendant la rédaction de ce manuscrit.

Merci à E. Ubrich et G. Acakpo qui ont assuré une grande partie des recherches bibliographiques.

Je remercie Mme S. Meyer qui a assuré toute la partie secrétariat.

Enfin je remercie chaleureusement, mon mari Pierre et mes deux filles Caroline et Charlotte, qui m'ont supportée dans tous les sens du terme pendant toutes ces années. Sans eux, la vie n'aurait pas de saveur.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>ÉVOLUTION DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE AU COURS DU TEMPS .....</b>	<b>15</b>
I - DE L'ANTIQUITE AU XX <sup>ÈME</sup> SIÈCLE .....	17
II - LE BROUILLARD DE LONDRES .....	18
III - ÉVOLUTION DES ANNÉES 50 AUX ANNÉES 70 .....	19
IV - ÉVOLUTION DES ANNÉES 70 AUX ANNÉES 80 .....	20
V - ÉVOLUTION DES ANNÉES 80 À NOS JOURS .....	21
V.1 - L'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique .....	22
V.2 - L'effet de serre ou le réchauffement climatique .....	23
V.3 - La qualité de l'air .....	25
VI - CONCLUSION .....	29
<b>LA NUCLÉATION ET LA FORMATION DES PARTICULES .....</b>	<b>31</b>
I - CONTEXTE .....	33
II - LE MÉLANGE H <sub>2</sub> O – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
II.1 - La nucléation .....	33
I.1.1 - II.1.2 - La théorie classique .....	33
I.1.2 - II.1.3 - Les hydrates .....	34
II.2 - La croissance par condensation .....	35
II.3 - La coagulation .....	36
II.3 - Incorporation d'ammoniac et de nitrates .....	37
III - LE MÉLANGE H <sub>2</sub> O – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – HNO <sub>3</sub> .....	37
IV - LES PARTICULES DIESEL .....	38
IV.1 - Contexte .....	38
IV.2 - Mécanismes de formation des particules diesel .....	38
I.1.3 - IV.2.1 - Mécanisme de formation des suies .....	39
I.1.4 - IV.2.2 - Mécanisme de formation des particules du mode nuclei .....	40
IV.3 - La mesures des particules diesel .....	42
I.1.5 - IV.3.1 - La dilution des gaz .....	42
I.1.6 - IV.3.2 - Les appareils de mesures .....	43
I.1.7 - IV.3.3 - Nucléation : Artéfact ou réalité .....	43
IV.4 - Modélisation de la formation des particules diesel .....	44
V - CONCLUSION .....	46
<b>LA MODÉLISATION DE LA QUALITÉ DE L'AIR .....</b>	<b>47</b>
I - CONTEXTE .....	49
I.1 - Les modèles photochimiques .....	49
I.1.8 - I.1.1 - Le modèle de boîte .....	49
I.1.9 - I.1.2 - Le modèle de trajectoire: .....	49
I.1.10 - I.1.3 - Les modèles de grille .....	50
I.2 - Le contexte IFP .....	50
II - AZUR .....	51
II.1 - Le modèle météorologique .....	52
II.2 - Le modèle d'inventaire d'émissions .....	53
II.3 - Le module chimique .....	53
II.4 - Le modèle de chimie – transport - diffusion .....	53
II.5 - Discrétisation .....	53
II.6 - Résolution du système .....	54
III - LA MODÉLISATION DE LA CHIMIE DE L'ATMOSPHERE .....	54
III.1 - La formation de l'ozone .....	54
III.2 - Les modèles chimiques .....	58
III.2.1 - Principes de réduction .....	59
III.3 - Le module chimique MoCA .....	60
III.3.1 - Le mécanisme de référence .....	60
III.3.2 - Validation de l'hypothèse "fort NOx" .....	62
III.3.3 - Validation du concept d'opérateur chimique .....	62
III.3.4 - Le regroupement des COV secondaires .....	64
III.3.5 - Bilan des réductions .....	65

III.4 - Les évolutions de MoCA .....	66
III.4.1 - Les réductions de temps calcul par des méthodes mathématiques.....	66
IV - LES INVENTAIRES D'ÉMISSIONS.....	69
IV.1 - Contexte .....	70
IV.2 - L'inventaire des émissions du trafic routier en région parisienne .....	71
IV.2.1 - Hypothèses de base .....	71
IV.2.2 - Discrétisation du domaine .....	72
IV.2.3 - Traitement du réseau routier.....	72
IV.2.4 - Notion de zones.....	73
IV.2.5 - Clés de répartition temporelles et spatiales.....	74
I.1.11 - .....	74
IV.2.6 - Parc automobile.....	76
IV.2.7 - Les facteurs d'émissions .....	78
IV.2.8 - Les pertes par évaporation.....	78
IV.3 - Résultats .....	79
IV.4 - Les améliorations du modèle d'inventaire : MIEL.....	80
IV.4.1 - Les sources fixes .....	80
IV.5 - Les émissions biogéniques .....	81
IV.5.1 - Mécanismes d'émissions.....	82
IV.5.2 - Modélisation des émissions.....	82
IV.5.3 - Description du code.....	84
IV.6 - Les émissions des avions.....	85
IV.6.1 - Les polluants émis.....	86
IV.6.2 - La détermination des émissions.....	86
IV.6.3 - Calcul des émissions .....	87
a) Localisation des émissions.....	88
IV.6.4 - La flotte de véhicules .....	90
a) Calcul des émissions.....	90
IV.6.1 - Organigramme du programme.....	91
IV.7 - Les différentes versions de MIEL.....	92
IV.7.1 - La version n°1 .....	92
IV.7.2 - La version n°2 .....	92
IV.7.3 - La version n°3 .....	92
V - LES ÉTUDES D'IMPACT AVEC AZUR.....	92
<b>L'ADÉQUATION MOTEUR - CARBURANT .....</b>	<b>95</b>
I - LE CONTEXTE .....	97
I.2 - La réduction des gaz à effet de serre.....	97
I.3 - La réduction de la pollution locale.....	98
I.4 - Les évolutions des véhicules .....	100
I.4.1 - Les véhicules à allumage commandé .....	100
I.4.2 - Les véhicules diesel.....	101
I.5 - Les carburants .....	101
I.5.1 - Les essences .....	101
I.5.2 - Les gazoles .....	102
I.6 - Les solutions alternatives .....	102
I.6.1 - Les nouveaux modes de combustion.....	102
I.6.2 - Les biocarburants .....	103
I.7 - Le contexte IFP.....	103
II - LE PROGRAMME NEDENEFF.....	104
II.1 - Présentation du programme .....	104
II.2 - Les essais moteurs.....	105
II.2.1 - Installation des moteurs au banc d'essais .....	105
II.2.2 - Synthèse des résultats moteurs.....	105
II.3 - Les essais sur véhicules.....	107
II.3.1 - Le protocole de mesures .....	107
II.3.2 - Synthèse des résultats véhicules.....	107
II.4 - Bilan de l'étude NeDeNeF.....	108
III - LES BIOCARBURANTS .....	108
III.1 - Les Huiles Végétales Directes (HVD).....	109
III.1.1 - Contexte législatif.....	109
III.1.2 - Impact des HVD sur les moteurs .....	109
II.1.3 - Bilan des huiles végétales directes.....	109
III.2 - Ester d'Huile Végétale (EHV).....	109
III.2.1 - Impact moteur.....	109
III.2.2 - Émissions de polluants .....	110
III.2.3 - Bilan des EMHV .....	110



III.3 - <i>Le bio - éthanol</i> .....	110
III.3.1 Impact de l'éthanol sur un moteur à allumage commandé.....	111
III.3.2 - Émulsion éthanol – gazole : le "E-Diesel".....	112
III.3.3 - Bilan de l'E-Diesel.....	113
III.4 - <i>Gazoles de synthèse</i> .....	113
III.4.1 - Impact sur les émissions.....	113
III.4.2 - Bilan BtL.....	114
III.4.3 - Les "Bio hydrocarbures" ou huiles hydrotraitées.....	114
IV - ÉLABORATION D'UN NOUVEAU BIOCARBURANT .....	114
IV.1 - <i>Les composés oxygénés</i> .....	114
IV.1.1 - Conditions de tests .....	115
IV.1.2 - Résultats .....	115
IV.1.3 - Conclusions sur les produits oxygénés.....	117
IV.2 - <i>Recherche du meilleur dérivé oxygéné du glycérol</i> .....	118
IV.2.1 - Résultats.....	119
IV.2.2 - Validation du GTBE.....	120
IV.3 - <i>Formulation d'un nouveau biodiesel</i> .....	121
IV.4 - <i>Validation du nouveau biodiesel</i> .....	122
IV.4.1 - Validation sur moteur.....	122
IV.4.2 - Validation sur véhicule.....	122
IV.4.3 - Bilan des essais.....	123
V - BILAN DES ÉTUDES ADÉQUATION MOTEUR - CARBURANT .....	123
<b>OBJECTIFS ET PROJETS POUR LES PROCHAINES ANNÉES.....</b>	<b>125</b>
I - LABORATOIRE D'ANALYSES POLLUTION AUTOMOBILES.....	127
II - ELABORATION D'UNE BASE DE DONNÉES.....	128
III - DONNÉES POUR LES MODÉLISATEURS .....	128
III.1 - <i>Les facteurs d'émissions des véhicules</i> .....	128
III.2 - <i>La spéciation des hydrocarbures</i> .....	130
III.3 - <i>La spéciation des NOx</i> .....	131
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>133</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>137</b>



# **INTRODUCTION**



Dans ce manuscrit, j'ai retracé mon parcours scientifique, qui pourrait paraître un peu atypique à certains, mais qui en final m'a permis d'aborder de nombreux sujets qui avaient tous un rapport avec la qualité de l'air. Les travaux présentés ici se sont déroulés sur une vingtaine d'années.

Dans le cadre de mon DEA et de ma thèse de doctorat, j'ai travaillé pendant cinq années dans le laboratoire de "Physico-chimie de l'atmosphère", dirigé par le Professeur Ph. Mirabel. Le thème des recherches était la formation des aérosols acides eau – acide sulfurique et eau – acide sulfurique – acide nitrique. Les aérosols eau – acide sulfurique étaient impliqués dans la formation des pluies acides suspectées d'être responsables du dépérissement forestier. Les aérosols ternaires étaient quant à eux, accusés de contribuer à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, mais l'hypothèse de leur existence à ces températures restait à valider. La majeure partie du travail consistait à développer un code de calcul simulant la formation, la croissance et la coagulation de micro gouttelettes, composées d'eau et d'acide, dans les conditions atmosphériques. Je travaillais à partir de la théorie de la nucléation (formation de gouttelettes à partir de vapeur d'eau et d'acide) développée par H. Reiss dans les années 50. Nous avons réécrit cette théorie en prenant en compte les hydrates formés dans le mélange eau – acide sulfurique. Nous avons aussi développé un nouveau modèle informatique simulant les phénomènes de nucléation, croissance et coagulation. Quinze ans plus tard, ce modèle conçu pour travailler dans des conditions atmosphériques, sera réactivé et adapté à la modélisation de la formation des particules diesel dans la ligne d'échappement des véhicules.

Le second thème de recherche concernait la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Certains auteurs prévoyant la formation, dans la stratosphère, d'aérosols ternaires composés de 15% eau – 75 % acide sulfurique – 10 % acide nitrique, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques de ce ternaire. Le plus difficile a été de déterminer les pressions partielles des trois constituants et d'étudier les trois binaires associés, pour des températures aussi basses que 190K. Nous avons pu conclure que la formation de tels aérosols, à des températures aussi basses était hautement improbable.

Après la soutenance de mon doctorat, j'ai rejoint l'IFP, en 1989, en tant qu'ingénieur de recherche. Le Ministère de l'Environnement avait chargé l'IFP de coordonner des recherches en vue de développer un modèle informatique 3D permettant de simuler la formation de l'ozone à l'échelle régionale. Le cahier des charges était très ambitieux : il s'agissait de pouvoir prévoir la formation d'ozone dans les agglomérations en fonction de la composition du carburant. L'IFP était associé au LISA "Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques" dirigé par le Professeur Toupance. EDF rejoindra le groupe quelques années plus tard, afin de nous apporter la compétence "prise en compte des conditions météorologiques". Les trois organismes ont développé conjointement le logiciel A<sub>3</sub>UR, plus connu sous le nom d'AZUR. Ce logiciel a simulé des épisodes de pollution sur la région Parisienne, la région Lyonnaise et la région de Marseille Fos Berre. A partir de 1996, AZUR sera commercialisé par la société Aria Technologies.

Au sein de l'équipe, j'étais plus spécialement responsable des développements touchant à la chimie de l'atmosphère, à la réduction mathématique des schémas cinétiques et aux inventaires d'émissions. Ces trois aspects seront développés dans le chapitre consacré à la modélisation de la qualité de l'air.

Suite à l'arrêt du projet "Modélisation de la qualité de l'air", intégrer le département "Carburants, Lubrifiants, Émissions" s'imposait. En effet pendant toutes les années "Qualité de l'air", je m'étais heurtée à de grandes difficultés pour estimer les émissions de polluants et plus précisément les émissions des véhicules. J'avais donc la possibilité de me retrouver au cœur même de cette problématique. J'ai donc dû apprendre le fonctionnement d'un moteur, comprendre quels réglages pouvaient influencer les émissions de polluants, l'influence de la composition du carburant, etc.... Cela m'a permis de découvrir de nouveaux domaines d'expériences :

- Formulation des mélanges de carburants. Impact de la formulation sur les émissions de polluants.
- Problématique de la mesure des polluants (polluants réglementés et polluants non réglementés) au banc moteur et sur véhicule. Mesures des particules (masse, composition, granulométrie).
- Fonctionnement d'un moteur au banc, son montage, son exploitation, l'optimisation de ses réglages.

J'ai suivi de nombreuses études sur bancs moteur ou sur véhicules ayant toutes pour but de mieux comprendre l'impact des carburants sur les émissions des véhicules, tant au niveau de leurs propriétés physiques que de leur composition chimique. J'ai aussi participé au développement de nouvelles bases carburant et de nouveaux systèmes de dépollution. J'ai choisi de présenter les deux grands types d'études que j'ai menés :

- La quantification de l'impact des propriétés physiques des carburants sur les réglages des moteurs à injection haute pression : programme NeDeNeF
- L'élaboration et la validation d'un nouveau biocarburant issu du glycérol

Durant toutes ces années, j'ai encadré quatre thèses, dont le nom des titulaires et les sujets sont donnés dans le CV en annexe, sur le thème de la modélisation de la qualité de l'air mais aussi sur celui des émissions des véhicules. J'ai dirigé de nombreux stagiaires qui ont grandement contribué à ces travaux. Depuis quelques années, je forme des apprentis au métier d'ingénieur de recherche.

Mes travaux ne seront pas présentés dans l'ordre chronologique, mais par thème de recherche :

- La nucléation et la formation des particules
- La modélisation de la qualité de l'air
- L'adéquation moteur carburant

Je montrerai comment la modélisation des différents phénomènes physiques m'a inexorablement menée jusqu'à la mesure des polluants. Cela s'est vérifié avec la nucléation et son application à la mesure des particules diesel, ainsi que lors de mon glissement progressif de la modélisation de la qualité de l'air à la direction du LPA "Laboratoire Pollution Automobile" en passant par l'adéquation moteur carburant.

De plus, les différents travaux ont également été replacés dans le contexte de l'époque. C'est pourquoi, dans le premier chapitre, je ferai un rapide rappel de l'évolution de la perception de la pollution au cours du temps. Certains aspects de mes travaux de recherches ont été directement impactés par ces changements.

Pour terminer, je présenterai les principaux axes de recherche que j'aimerais pouvoir suivre.

**ÉVOLUTION DE LA POLLUTION**

**ATMOSPHERIQUE AU COURS DU TEMPS**





La pollution est presque aussi vieille que l'homme. En effet, dans la mythologie Grecque, c'est Prométhée, l'un des Titans, qui donna le feu aux hommes. Zeus le lui fit payer très cher en l'attachant à un rocher. Jacques Duhamel en conclut que Prométhée fut le premier condamné sur la base du principe "Pollueur – Payeur" [Citepa 2001]. Dès qu'il a su maîtriser le feu (vers 400000 av JC), l'homme préhistorique a émis des polluants (CO, CO<sub>2</sub>, NOx). On peut penser qu'il était gêné par la fumée, mais cette gêne était sans doute minime comparée aux bienfaits apportés par le feu.

## I - DE L'ANTIQUITÉ AU XX<sup>ÈME</sup> SIÈCLE

Il y a 2000 ans, Sénèque écrivait [Leygonie 1988] : "Dès que j'aurai laissé derrière moi l'oppressant air de la ville et la puanteur des fumantes cheminées qui, une fois leurs feux allumés, vomissent toutes les pestilentés fumées et suies qu'elles contiennent, je me sentirai tout à fait un autre homme". De même il se réjouissait que " la providence, la divinité qui régit le monde, a ordonné aux vents de se déplacer et de se répandre de toutes parts de façon à nous défendre contre la pollution"

Des mesures réalisées sur des sédiments du lac d'Anterne (Haute Savoie) [Arnaud F. et al, 2006] ont montré que la période romaine était caractérisée par une contamination au plomb plus importante que celle liée à l'utilisation d'essences plombées dans les années 1970. Le maximum de contamination, interviendrait en 220 après JC, à l'apogée de la civilisation romaine dans les Alpes. Cette contamination serait liée à l'importance économique de la ville de Passy et à une forte activité métallurgique dans la région

Au Moyen Age, les gens pataugeaient dans la boue, une boue composée de la fange, d'excréments humains, de déchets des bouchers, de tripiers, de teinturiers et autres tanneurs, étalée à même la chaussée. Dans les rues, ils côtoyaient des bêtes qui vivaient là en liberté: poules, cochons, etc. ... la pollution est partout :

- Ce sont des déchets, de toutes sortes: humaine, médicale (les déchets hospitaliers, même humains étaient entreposés le long des hôpitaux), artisanale, commerciale.
- Ce sont des odeurs : les villes de l'époque sont envahies de marres et marigots d'eau croupie, d'animaux et de déchets en putréfaction. On utilise massivement l'urine dans les processus de teinturerie et les excréments sont épandus dans les champs.
- Ce sont des bruits: les artisans travaillent de jour comme de nuit (y compris les forgerons), rendant les villes très bruyantes.
- Ce sont des polluants chimiques: du sulfate d'aluminium et de potassium, des vapeurs de soufre et le plomb etc. ...

On se pose déjà des questions sur la localisation des entreprises polluantes et les premières mesures publiques contre la pollution se heurtent à une opposition de la population qui accusait les municipalités de vouloir nuire à la prospérité de la ville.

Les épidémies de peste successives ont aidé les populations à prendre conscience de ces nuisances, et les odeurs ont aussi servi de déclencheur à de nombreuses mesures d'hygiène. Enfin le nettoyage des villes s'est souvent fait à la demande de grands bourgeois, qui se plaignaient de ne pouvoir traverser la ville à pieds secs ou qui étaient tombés de cheval après une glissade sur le sol jonché d'immondices.

Petit à petit, l'homme prend conscience que la pollution peut rendre malade. En 1661, John Evelyn, médecin Anglais, adressait une requête au roi d'Angleterre, dans laquelle il se plaignait de la qualité de l'air à Londres:

"Londres... drape sa tête majestueuse dans les nuages de fumées et de soufre, si rempli de puanteur et de noirceur... qu'est tout cela sinon cet infernal et lugubre nuage de charbon? Les habitants (de Londres) ne respirent qu'une brume impure et épaisse, accompagnée de vapeurs fuligineuses et sales, qui les rend sujets à mille désagréments, attaque leurs poumons, dérègle le comportement tout entier de leurs corps de telle sorte que les catarrhes, la phtisie, la toux, sévissent plus en une seule cité que sur tout le reste de la Terre..."

En 1793, Begne de Presles, médecin de Jean Jacques Rousseau parlait en ces termes de Paris "Les brouillards que l'on éprouve si souvent à Paris pendant l'automne et l'hiver qui ont si mauvaise odeur, qui font mal aux yeux, à la gorge, excitent la toux, causent des fluxions....."

Mais globalement, seules quelques personnes isolées s'insurgent contre cet état de fait. On pensait que l'atmosphère avait un pouvoir de dilution infini et que la pollution n'était que locale, il suffisait de s'éloigner à la campagne pour respirer l'air pur.

## II - LE BROUILLARD DE LONDRES

Malgré un précédent épisode de pollution en 1930, dans la vallée de la Meuse à proximité de Seraing (Belgique) qui avait coûté la vie à plus d'une soixantaine de personne (surmortalité de plus de 10%), l'épisode de pollution sur la ville de Londres de 1952 va marquer un tournant dans la perception de la pollution [ACE]. Le 4 décembre 1952, un anticyclone s'installe au-dessus de Londres. Le vent tombe et l'air devient humide; un brouillard épais commence à se former. Du 5 au 9 décembre, la pollution de l'air atteint des niveaux élevés avec un maximum les 7 et 8 décembre, où l'on enregistre une concentration sur 24 heures de 700 ppb de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et de 1600 µg/m<sup>3</sup> de fumées noires (figure 1).

La concentration en SO<sub>2</sub> est 10 fois supérieure à la concentration de l'année précédente pour la même période. Il y aura 4.000 décès supplémentaires, certains avancent même le chiffre de 12 000 morts. Par rapport à la même période de l'année précédente le nombre de morts par maladies respiratoires a été multiplié par 8 et par 4 pour maladies cardio-vasculaires. Les victimes furent surtout des personnes âgées de plus de 45 ans et des enfants en bas âge, de moins d'un an. Les cas de bronchite furent particulièrement nombreux. Le pic des décès est parfaitement corrélé aux pics de concentrations de SO<sub>2</sub> et de fumées. Les centrales électriques et les particuliers consommaient, pour se chauffer, un charbon riche en soufre (le charbon de meilleure qualité étant destiné à l'exportation) expliquant les fortes concentrations de SO<sub>2</sub> et de fumées.

A partir de cet épisode, la population prend conscience que la pollution tue et ne provoque pas que des désagréments, uniquement décriés par quelques médecins. On se rend compte que le pouvoir de dilution de l'atmosphère n'est pas infini. En réponse à cette tragédie, le gouvernement Britannique adopta sa première Loi " Clean Air Act" en 1956, qui visait à contrôler les sources domestiques de pollution par les fumées en préservant des zones sans fumée. De plus, l'introduction d'un charbon contenant moins de soufre entraîna une réduction de la pollution au dioxyde de soufre. De plus, les centrales électriques sont transférées dans des zones plus rurales, réduisant ainsi la pollution dans les villes.

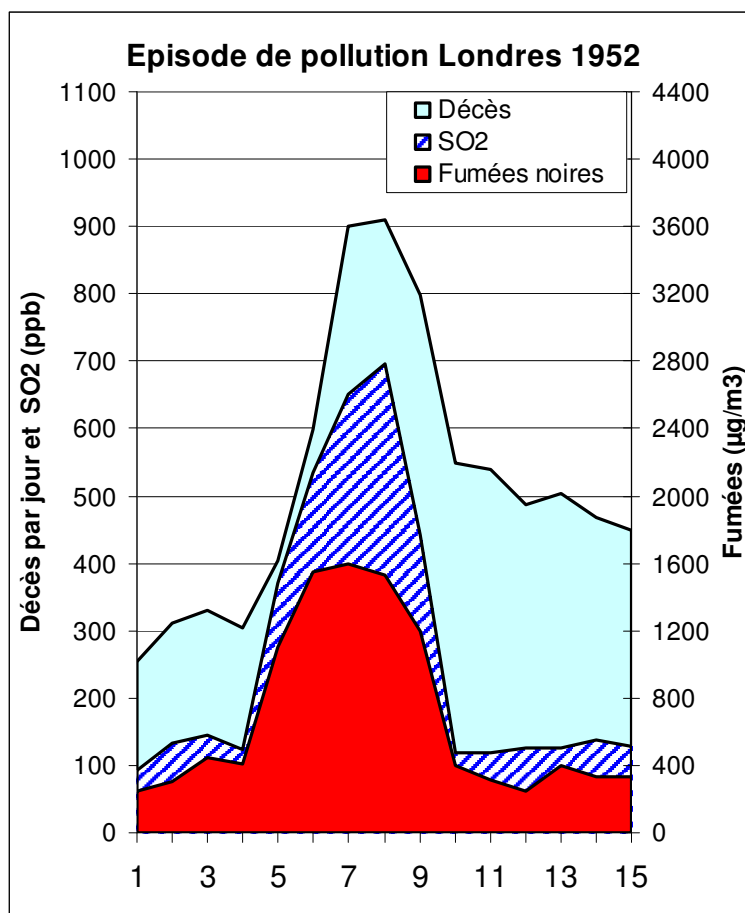


Figure 1: L'épisode de brouillard sur Londres décembre 1952

### III - ÉVOLUTION DES ANNÉES 50 AUX ANNÉES 70

De la fin des années 50 aux années 70, on estime que la pollution est principalement liée à l'activité industrielle et qu'elle est localisée autour des gros émetteurs qui sont repoussés hors des agglomérations. Les problèmes seraient liés à des épisodes de pics de pollution, se produisant lors de conditions météorologiques particulières (conditions anticycloniques). Les Anglais adoptent, dans le Clean Air Act de 1968, le principe des grandes cheminées permettant une meilleure dispersion des polluants dans l'atmosphère. Les premiers réseaux de mesures font leur apparition. Les polluants mesurés sont principalement le SO<sub>2</sub> et les fumées noires.

Le Conseil de l'Europe en 1967 adopte cette définition : *'Il y a pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer ou une nuisance ou une gêne.'*

Cette définition a eu le mérite de définir ce qu'était un polluant, mais elle est aussi très vaste et parfois ambiguë :

Le polluant est une espèce qui est apparue là où elle n'existait pas, ou une espèce dont la concentration a été modifiée. La définition parle de variation et tout le monde comprend "augmentation" alors qu'une diminution est tout à fait envisageable. Une atmosphère trop sèche n'est pas très bonne pour la santé, la vapeur d'eau qui ferait défaut serait alors un polluant.

De plus, "présence" ou "variation" sous-entend qu'il faut être capable de détecter l'espèce polluant et/ ou de mesurer sa concentration. Donc à contrario, si on ne sait pas mesurer avec précision la concentration d'une espèce, celle-ci ne peut être considérée comme un polluant.

L'expression "compte tenu des connaissances du moment" montre que la notion de polluant n'est pas figée dans le temps et peut évoluer à mesure que les connaissances s'affinent. On peut citer notamment le cas de

l'amiante qui avant 1980, a été très largement utilisé pour l'isolation thermique ou acoustique des murs ou des plafonds, et qui maintenant est un polluant qu'il faut traquer et retirer des différents bâtiments. Par ailleurs, "créer une gêne" est très vague comme expression : cela signifie que la pollution ne concerne pas seulement les composés chimiques nocifs, mais recouvre également les atteintes aux sens humains tels que dégagements d'odeurs, atteintes à la visibilité, etc... De plus ce terme de gêne est extrêmement subjectif. Prenons l'exemple d'un parfum, si pour celui ou celle qui le porte, c'est une seconde peau, un révélateur de sa personnalité, il peut être une gêne pour vous si les fragrances ne vous plaisent pas et devenir par là même un polluant.

Les personnes à qui l'on présente cette définition sont généralement unanimes pour classer les NOx ou le benzène parmi les polluants, par contre leur avis est beaucoup plus partagé en ce qui concerne la vapeur d'eau. Bien que l'eau soit vitale pour toute vie et présente partout, ceux qui ont la malchance d'avoir un logement humide, voient parfaitement les nuisances de ce polluant (moisissures, champignons, ...).

#### **IV - ÉVOLUTION DES ANNÉES 70 AUX ANNÉES 80**

En France, la protection de l'environnement prend ses lettres de noblesse. En 1971, Monsieur Robert Poujade est nommé "Ministre délégué auprès du Premier ministre, chargé de la Protection de la Nature et de l'Environnement". C'était le premier "Ministre de l'Environnement" en France, et depuis, à part entre 1974 et 1976, nous avons toujours eu un Ministre de l'Environnement ou à défaut un Secrétaire d'État. Depuis le 19 juin 2007, Mr Jean-Louis Borloo est Ministre d'État, Ministre de l'Écologie, du développement et de l'aménagement durables du gouvernement de Mr François Fillon.

D'un point de vue international, les années 1960-1980 ont vu la pollution traverser les frontières. C'est le constat de l'acidification et/ou l'oxydation des systèmes aquatiques (Canada, Scandinavie), puis des forêts (Europe centrale et occidentale), du fait de la pollution "transfrontalière". Les lacs du Canada et de Scandinavie, paradis des pêcheurs, perdent petit à petit leur faune aquatique et se meurent. Dans le même temps, des forêts dépérissent présentant aux promeneurs dans le pire des cas des arbres sans la moindre feuille ou aiguille (cf. figure 2). Dans les Vosges ou en Forêt Noire, les épicéas présentent un aspect dit en "nid de cigogne" caractéristique.



Figure 2 : Epicéa représentatif du dépérissement forestier

Cette pollution appelée plus communément "Pluies acides" est principalement due au dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> et aux oxydes d'azote NOx., provenant des installations de combustion et du trafic routier. Pour la première

fois, la pollution n'est plus locale, mais elle peut être transportée sur de grandes distances. Ce sont les Etats-Unis qui sont accusés de polluer le Canada, le bloc Soviétique les pays Scandinaves, etc.... La pollution n'a plus de frontières, elle se déplace selon les grandes circulations d'air et se transforme. La relation source d'émissions / pollution doit maintenant tenir compte des conditions météorologiques et de la géo politique. Il devient donc beaucoup plus difficile de réduire la pollution en réduisant les émissions à la source. De plus, les effets de la pollution se voient et ne sont plus corrélés à la vie en ville, même la campagne est polluée. Même si globalement la pollution est encore majoritairement associée au monde industriel, les gens se rendent compte qu'elle a un impact tous les jours et non plus seulement pendant les pics et que nul n'est à l'abri.

La pollution photochimique, connue depuis longtemps en Californie dans la région de Los Angeles sera associée à cette pollution trans - frontière. Les oxydes d'azote et les composés organiques volatils génèrent de l'ozone au niveau de la troposphère qui accentue le dépérissement forestier et contribue fortement à la pollution dans les grandes agglomérations.

De nombreux protocoles internationaux seront signés pour endiguer ce "nouveau" type de pollution:

1979 : Convention de Genève sur la pollution transfrontalière et ses protocoles : Chaque protocole porte sur un polluant en particulier, des groupes de polluants ou des secteurs préoccupants et, conjointement, ils s'appliquent à presque tous les principaux polluants atmosphériques. Les protocoles, signés ultérieurement, permettent de réduire les émissions de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote (NOx), de composés organiques volatils (COV), de métaux lourds, de polluants organiques persistants (POP) et d'ammoniac. On citera notamment :

- 1985 : Protocole d'Helsinki sur le dioxyde de soufre qui prévoyait une réduction des émissions et des flux d'au moins 30%
- 1988 : Protocole de Sofia sur les oxydes d'azote qui exigeait de tous les pays signataires au moins une stabilisation de leurs émissions (par rapport aux niveaux de 1987),
- 1991 : Protocole de Genève sur les composés organiques volatils demandant des mesures efficaces pour réduire ses émissions annuelles nationales de COV d'au moins 30 % d'ici 1999, en retenant comme base les niveaux de 1988.
- 1999 : Protocole de Göteborg relatif à la réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique. Cet accord fixe des objectifs de réduction pour les émissions de soufre (SO<sub>2</sub>), d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et de composés organiques volatils (COV) pour chaque pays ainsi que les moyens de les réaliser d'ici 2010.

## V - ÉVOLUTION DES ANNÉES 80 À NOS JOURS

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

Cette nouvelle définition est beaucoup plus vaste que la précédente car elle concerne les émissions de polluants mais aussi l'énergie. Un rayonnement ou des ondes peuvent être considérés comme un polluant. La santé de l'homme est clairement mentionnée, mais tous les écosystèmes sont concernés, de même que les biens matériels. Viennent ensuite deux notions extrêmement subjectives, à savoir "les valeurs d'agrément et l'utilisation légitime de l'environnement". Elles seront conformes à la prise de conscience qui s'opérera dans les années 80.

L'exploration spatiale se développant, on va progressivement s'apercevoir que la pollution peut avoir des effets à l'échelle de la planète :

- La découverte du "trou" dans la couche d'ozone stratosphérique,
- La prise de conscience au sujet de l'effet de serre;

## V.1 - L'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique

En 1930, S. Chapman énonce les principaux processus physiques et chimiques qui régissent la formation de la couche d'ozone stratosphérique. Le cycle photochimique conduisant à la formation de l'ozone est désormais connu sous le nom de "Cycle de Chapman". :

- Formation de l'ozone :  $O_2 + h\nu \rightarrow 2 O^\circ$   
 $O^\circ + O_2 \rightarrow O_3$
- Destruction de l'ozone :  $O^\circ + O_3 \rightarrow 2 O_2$

Dans les années 50, D. Bates et M. Nicolet mettent en évidence le rôle joué par des radicaux libres naturellement présents dans la stratosphère, tels que OH et NO, qui catalysent la réaction de destruction de l'ozone, limitant ainsi la concentration globale d'ozone. En 1970, P. Crutzen prouve que protoxyde d'azote ( $N_2O$ ), un gaz stable, avait une durée de vie suffisamment longue pour atteindre la stratosphère et modifier les concentrations de NO. Il montre que l'utilisation croissante des engrais augmente les niveaux de fonds de  $N_2O$ . Il démontre par là même que l'activité humaine peut avoir un impact sur la couche d'ozone stratosphérique.

En 1970, le Concorde est accusé par certains scientifiques de détruire cette couche d'ozone. Il sera montré plus tard que ces accusations étaient erronées car les gaz émis par des avions volant entre 8 et 20 km ont plutôt tendance à former de l'ozone. Mais c'est un déclic et la communauté scientifique se passionne pour l'étude de l'ozone stratosphérique.

La théorie de l'appauvrissement de la couche d'ozone a été formulée pour la première fois en 1974 par M. Molina et F. S. Rowland. Ils s'inquiétaient de l'impact des CFC (Chloro fluoro carbures) sur la couche d'ozone. Leur hypothèse est accueillie avec beaucoup de scepticisme. En 1985, des Britanniques et des Japonais annoncent une réduction de moitié de l'ozone dans l'atmosphère polaire, au dessus de l'antarctique depuis 1979, pour les mois de septembre et d'octobre. Les chlorofluorocarbures, plus connus sous le nom de fréons (marque déposée de la société Dupond de Nemours) par le grand public, sont accusés de détruire la couche d'ozone. La NASA confirma ces résultats par des mesures satellitaires. Il s'agissait de la première preuve concrète de l'impact de la pollution sur la planète. D'autres travaux sont venus confirmer que les CFC en étaient la cause. Ils étaient alors utilisés pour la réfrigération, les aérosols et certains procédés industriels. Par ailleurs, des recherches ont été publiées sur les effets néfastes de l'amincissement de la couche d'ozone pour l'environnement et la santé : cancer de la peau, affaiblissement du système immunitaire et réduction de la productivité agricole.

Au début des années quatre-vingt, certains gouvernements, notamment les États-Unis, le Canada et les pays scandinaves, interdisent l'utilisation des CFC comme propulseurs d'aérosol pour des usages non essentiels, (les déodorants, les laques et les désodorisants).

En 1985, était signée la *Convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone*. À l'époque, les parties étaient incapables de s'entendre au sujet de mesures de contrôle particulières. Cependant, une résolution proposée par la Suède a été adoptée, par laquelle les parties convenaient de se réunir deux fois au cours des deux années suivantes pour commencer l'élaboration d'un protocole sur les mesures de contrôle.

Le 16 septembre 1987, 24 pays signent le *Protocole de Montréal relatif aux substances qui appauvrissent la couche d'ozone* qui entrera en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 1989. Toutes les parties ont convenu d'atteindre des objectifs à court terme de gel de la consommation des principaux CFC et des halons aux niveaux de 1986 et d'en réduire la consommation de 50 % en 10 ans.

Le Protocole est complexe, mais il prévoit d'étendre le contrôle à **toutes** les substances menaçant l'ozone. En 1992, les hydrofluorocarbures, les hydrocarbures bromofluorés et les mono-bromo méthanes seront ajoutés à la liste des substances assujetties aux contrôles. Le Protocole est maintenant ratifié par plus de 160 États. Des signes montrent que les concentrations de CFC dans la basse atmosphère ont commencé à s'amenuiser. On est toutefois encore loin du rétablissement de la couche d'ozone, vers une nouvelle concentration d'équilibre, qui n'est pas attendu avant les années 2050, 2060.

En 1995, Mr. Molina, Mr. Rowland et Mr. Crutzen recevront le prix Nobel de chimie.

## V.2 - L'effet de serre ou le réchauffement climatique

Durant des millions d'années, le climat de la Terre s'est modifié en fonction de divers phénomènes naturels (soleil, éruptions volcaniques...). Mais depuis le début du siècle, toutes les stations météorologiques du monde enregistrent une augmentation de la température (+0.5°C à + 0.7°C depuis 1860). Parallèlement de nombreux glaciers reculent, voire même disparaissent pour certains (cf. figures 3 et 4).



Figure 3 : Le Kilimandjaro : 17/02/1993



Figure 4 : Le Kilimandjaro : 21/02/2000

On observe même une fonte des glaces au niveau des pôles.

En 1894, S. Arrhenius émet l'hypothèse d'un lien entre la température moyenne du globe et le taux de gaz carbonique dans l'atmosphère.

Dès 1979, au cours de plusieurs conférences internationales sur le climat, l'hypothèse d'un impact probable de l'activité humaine sur le climat de la planète est avancée et soulève la controverse. Certains scientifiques soutiennent en effet que le réchauffement observé n'est que la conséquence de phénomènes naturels :

- les fluctuations de l'activité solaire
- les modifications de l'orbite terrestre
- les modifications de l'inclinaison de l'axe de la terre

Mais s'il est vrai que ces phénomènes naturels ont un impact sur le climat de la terre, leur influence serait beaucoup plus progressive, alors que le phénomène actuel est très rapide.

En 1988, un groupe intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, IPCC en anglais) est chargé du suivi scientifique des processus de réchauffement climatique. Son premier rapport en 1990 dresse le bilan des connaissances scientifiques sur les changements climatiques et leurs possibles répercussions sur l'environnement, l'économie, la société [GIEC 1990].

L'environnement n'était plus réservé aux seuls écologistes, il était devenu une préoccupation des États. En 1992, lors du sommet de la Terre à Rio, les états reconnaissent la nécessité d'agir conjointement selon un "partenariat mondial" et adoptent une convention cadre sur le changement climatique. Les 131 chefs d'état réunis à Rio adoptent l'Agenda 21, liste de 2500 recommandations d'actions pour le 21ème siècle.

En 1995, le second rapport du GIEC [GIEC 1995] confirme l'influence des activités humaines sur les changements climatiques et avance l'hypothèse d'un réchauffement moyen de 1 à 3, 5 degrés d'ici à 2100, qui entraînerait une élévation du niveau de la mer de 15 à 95 cm.

En 1996, les représentants des gouvernement s'engagent, lors de la Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques de Genève, à accentuer la lutte contre le réchauffement de la planète, avec des objectifs quantifiés légalement contraignants.



En 1997 au 2<sup>ème</sup> sommet de la terre à New York, le constat est fait d'un désaccord entre l'Union européenne et les États-unis sur la réduction des gaz à effet de serre. La 3<sup>ème</sup> Conférence des Nations unies sur les changements climatiques à Kyoto verra l'adoption d'un protocole à la Convention sur le climat connu sous le nom de "Protocole de Kyoto". Il engage 38 pays industrialisés dont les États-unis, le Canada, le Japon, les pays de l'UE, les pays de l'ancien bloc communiste, à réduire les émissions de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC, PFC, SF<sub>6</sub>) de 5, 2% en moyenne d'ici 2012, par rapport au niveau de 1990. L'UE des 15 a, quant à elle, un objectif de réduction de 8%. Sous la pression notamment des États-unis (et de ses alliés : Canada, Australie, Nouvelle-Zélande, Japon), des aménagements sont créés, permettant à un pays de remplir ses obligations sans limiter ses émissions mais en finançant des réductions à l'étranger. La notion de quotas de CO<sub>2</sub>, ou de marché du carbone est née. Suivront de nombreuses tractations en vue de fixer les parts respectives des réductions des émissions de gaz à effet de serre et des quotas de CO<sub>2</sub>.

En 2001, les États-unis dénoncent le protocole de Kyoto et renoncent à limiter leurs émissions de gaz à effet de serre.

Le 16 février 2005, le Protocole de Kyoto entre enfin en vigueur. Il a été ratifié par 141 pays à l'exception notamment des États-unis et de l'Australie qui comptent pour plus d'un tiers des émissions de gaz à effet de serre du monde industrialisé. Il vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre des pays industrialisés de 5,2% en moyenne durant la période 2008-2012 par rapport à leurs niveaux de 1990. Les 107 pays en voie de développement qui ont ratifié le protocole doivent seulement réaliser des inventaires de leurs émissions polluantes.

En 2007, le GIEC publie son 4<sup>ème</sup> rapport en trois tomes :

- "Changement climatique 2007 : les bases scientifiques physiques" [GIEC I, 2007]: C'est le bilan de six années de travaux menés par 2 500 scientifiques. Les experts confirment le rôle des émissions de gaz à effet de serre et la gravité des changements climatiques en cours : perspective d'élévation de la température moyenne de 1,8°C à 4°C et hausse du niveau des océans de près de 60 cm d'ici la fin du siècle, généralisation de vagues de chaleur et d'épisodes de fortes précipitations.
- "Bilan 2007 des changements climatiques : Impacts, adaptation et vulnérabilité" [GIEC II, 2007] Le GIEC établit un diagnostic alarmant des impacts du réchauffement climatique, malgré les réticences chinoises et américaines sur les conclusions : le réchauffement déjà en cours frappera toutes les régions du monde, mais prioritairement les pays en développement d'Afrique et d'Asie. Par ailleurs, au-delà de 2 à 3 degrés de hausse par rapport à 1990, ce réchauffement aura des impacts négatifs.
- "Le changement climatique 2007 [GIEC III, 2007] : les mesures d'atténuation" : Le GIEC juge qu'une action résolue contre le réchauffement aurait un coût relativement modéré mais que les 20 à 30 prochaines années seront déterminantes. Le GIEC présente les principales solutions envisagées pour limiter le réchauffement :
  - Diminuer les subventions aux énergies fossiles,
  - Encourager les énergies renouvelables,
  - Encourager l'énergie nucléaire,
  - Capturer et stocker le CO<sub>2</sub>,
  - Réduire la pollution des transports,
  - Construire écologique,
  - Réduire les émissions de l'industrie,
  - Modifier les pratiques agricoles et réduire la déforestation.



A l'heure actuelle, la communauté mondiale est à la recherche d'un nouvel accord multilatéral qui prolongera le Protocole de Kyoto qui prendra fin en 2012.

Si au niveau des populations, la prise de conscience est réelle, bien peu seraient prêts à réduire leur confort pour minimiser les émissions de gaz à effet de serre.

### V.3 - La qualité de l'air

Au cours de ces années, un autre problème lié à la pollution prend de l'amplitude, il s'agit de la pollution photochimique ou l'augmentation de la concentration d'ozone dans les grandes agglomérations. 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'ozone reste toujours d'actualité. Souvent, la forte réduction des émissions est compensée par l'augmentation du trafic. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre IV la pollution photochimique est délicate à gérer car l'ozone n'est pas directement émis dans l'atmosphère mais est le résultat de réactions photochimiques : c'est un polluant dit secondaire.

C'est aussi au cours de ces années, que l'on assiste au développement des réseaux de mesures ainsi qu'à leur évolution. Depuis les années 50, les réseaux de mesures se focalisaient sur les polluants issus des combustions à savoir fumées noires, SO<sub>2</sub>. Ils s'orientent maintenant vers des mesures d'oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) dans un premier temps, puis d'ozone O<sub>3</sub> et de particules avec les PM<sub>10</sub> (particules de diamètres inférieur à 10µm).

La directive 96/62/CE du 27 septembre 1996 de la Communauté Européenne, concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant, fournit le cadre à la législation communautaire sur la qualité de l'air.

Les quatre principaux objectifs de cette directive sont les suivants :

- Définir et fixer les objectifs concernant la pollution de l'air ambiant dans la Communauté, afin d'éviter, de prévenir et de réduire les effets nocifs pour la santé humaine ou pour l'environnement dans son ensemble,
- Évaluer, sur la base de méthodes et de critères communs, la qualité de l'air ambiant dans les États membres,
- Disposer d'informations adéquates sur la qualité de l'air ambiant et faire en sorte que le public soit informé, entre autres par des seuils d'alerte,
- Maintenir la qualité de l'air ambiant lorsqu'elle est bonne et l'améliorer dans les autres cas.

La qualité de l'air dans les États membres devra donc être évaluée, le public informé en cas de dépassement des seuils d'alerte. Les États membres s'engagent à améliorer la qualité de l'air lorsqu'elle n'est pas satisfaisante.

La mise en oeuvre de cette directive se traduit en France par l'adoption par le Parlement Français, le 19 décembre 1996, de la loi 96-1236 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, plus connue sous le nom de loi "LAURE". Cette loi s'appuie sur le " droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé ". Ce principe est assorti de l'obligation du concours de l'état et des collectivités territoriales pour " l'exercice du droit à l'information sur la qualité de l'air et ses effets sur la santé et l'environnement".

Elle a pour but de protéger la qualité de l'air, et pour ce faire, elle met en place différents seuils pour évaluer la pollution atmosphérique :

- les objectifs de qualité de l'air, (les valeurs que l'on souhaiterait atteindre)
- les seuils d'alerte, (la population est informée des valeurs)
- les valeurs limites. (à ne pas dépasser)

Elle prévoit aussi tout un panel de mesures fortes pour atteindre ses objectifs:

- La possibilité pour les Préfets de prendre des mesures fortes, en cas d'urgence (restriction ou suspension des activités polluantes, y compris la circulation des véhicules, la gratuité de l'accès aux transports en commun étant alors assurée) ;
- le développement ou la mise en place d'instruments de planification de la qualité de l'air (plans régionaux pour la qualité de l'air PRQA, plans de protection de l'atmosphère PPA, plans de déplacements urbains PDU) ;
- la prise en compte du développement durable (mesures relatives à la maîtrise de l'énergie, aux transports ou à la santé)
- des dispositions répressives.

	Valeurs limites	Objectifs de qualité	Seuil de recommandation et d'information	Seuils d'alerte
<b>NO<sub>2</sub></b>	<p><i>En moyenne annuelle :</i>  - 2007 : <b>46 µg/m<sup>3</sup></b>, décroissant linéairement tous les ans.  - 2010 : <b>40 µg/m<sup>3</sup></b>.</p> <p><i>En moyenne horaire :</i>  - 2007 : <b>230 µg/m<sup>3</sup></b> (décroissant linéairement tous les ans) à ne pas dépasser plus de 18 heures par an.  - Jusqu'au 31/12/2009 : <b>200 µg/m<sup>3</sup></b> à ne pas dépasser plus de 175 heures par an.  - A partir du 01/01/2010 : 200 µg/m<sup>3</sup> à ne pas dépasser plus de 18 heures par an.</p>	<p><i>En moyenne annuelle :</i>  <b>40 µg/m<sup>3</sup></b>.</p>	<p><i>En moyenne horaire :</i>  <b>200 µg/m<sup>3</sup></b></p>	<p><i>En moyenne horaire :</i>  <b>-400 µg/m<sup>3</sup></b>   <b>-200 µg/m<sup>3</sup></b>  si dépassement de ce seuil la veille, et risque de dépassement de ce seuil le lendemain.</p>
<b>NO<sub>x</sub></b>	<p><i>En moyenne annuelle</i> (équivalent NO<sub>2</sub>) :  -30 µg/m<sup>3</sup>(protection de la végétation).</p>			
<b>SO<sub>2</sub></b>	<p><i>En moyenne annuelle</i> (pour les écosystèmes) : <b>20 µg/m<sup>3</sup></b>.</p> <p><i>En moyenne journalière</i> : <b>125 µg/m<sup>3</sup></b> à ne pas dépasser plus de 3 jours par an.</p> <p><i>En moyenne horaire :</i>  - A partir du 01/01/2005 : <b>350 µg/m<sup>3</sup></b> (décroissant linéairement tous les ans) à ne pas dépasser plus de 24 heures par an.</p> <p><i>En moyenne hivernale</i> (pour les écosystèmes) : <b>20 µg/m<sup>3</sup></b>.</p>	<p><i>En moyenne annuelle :</i>  <b>50 µg/m<sup>3</sup></b>.</p>	<p><i>En moyenne horaire :</i>  <b>300 µg/m<sup>3</sup></b></p>	<p><i>En moyenne horaire</i> sur 3 heures consécutives :  <b>500 µg/m<sup>3</sup></b></p>

	Valeurs limites	Objectifs de qualité	Seuil de recommandation et d'information	Seuils d'alerte
<b>Plomb</b>	En moyenne annuelle : - jusqu'au 31/12/01 : $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - à compter du 01/01/02 : $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .	En moyenne annuelle : $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .		
<b>PM10</b>	En moyenne annuelle :(décroissant linéairement): à partir du 01/01/05 : $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .  En moyenne journalière :(décroissant linéairement tous les ans) à partir 01/01/2005 : $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à ne pas dépasser plus de 35 jours par an.	En moyenne annuelle : $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .		
<b>CO</b>	En moyenne sur 8 heures : $10\ 000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .			
<b>Benzène</b>	En moyenne annuelle : -2007 : $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , (décroissant linéairement tous les ans) -A partir du 01/01/2010 : $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .	En moyenne annuelle : $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .		
<b>O<sub>3</sub></b>		Seuil de protection de la santé, en moyenne sur 8 heures : $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .  Seuil de protection de la végétation, -en moyenne sur 24 heures : $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . -en moyenne horaire : $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .	En moyenne horaire : $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$	En moyenne horaire : -1er seuil : $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dépassé pendant trois heures consécutives  -2e seuil : $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dépassé pendant trois heures consécutives  -3e seuil : $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Table 1 : Synthèse des normes qualité de l'air et des différentes valeurs guides (d'après Airparif)

Du point de vue de la connaissance des concentrations, toutes les agglomérations de plus de 100000 habitants devaient être dotées dès 1998 d'un dispositif de surveillance de la qualité de l'air et l'ensemble du territoire national avant le 1er janvier 2000. En France, la surveillance de la qualité de l'air est assurée par près de 40 réseaux de mesures. Une réflexion a été engagée sur la représentativité des mesures qui conduit à la définition d'une classification des sites de mesures :

- Stations urbaines représentatives de la qualité de l'air en centre urbain mais pas directement à proximité d'une voie à fort trafic. Ces stations de même que les périurbaines sont placées loin de toutes sources directes de pollution (industrielle ou automobile) : parcs, cours d'école, cités...
- Stations périurbaines : le tissu urbain y est moins dense, le trafic y est plus limité et la végétation commence à avoir un impact non négligeable.
- Stations rurales régionales : elles permettent d'avoir une idée de la pollution de fond des masses d'air avant qu'elles ne passent au dessus de la ville. Celles qui se trouvent en aval de la ville servent à quantifier l'impact de la ville.
- Stations trafic : Elles sont situées directement en bordure d'une voie à très fort trafic (ex. Boulevard périphérique) ou d'un grand carrefour. Elles mesurent la contribution de la circulation.
- Stations d'observation : Elles sont maintenues pour des raisons historiques, de recherche, de connaissance de l'exposition de la population dans des situations spécifiques (ex. les mesures à différentes hauteurs sur la Tour Eiffel).

De plus, au cours de la dernière décennie, de nombreuses études épidémiologiques, menées pour la plupart aux Etats-Unis, ont conclu à l'existence d'une association à court terme entre les variations journalières de pollution atmosphérique et la mortalité/morbidité. Depuis les épisodes de pollution survenus au cours des années 1950-60, très peu d'études avaient été menées en Europe. L'étude ERPURS (Evaluation des Risques de la Pollution Urbaine pour la Santé) a constitué l'une des 2 composantes françaises du projet APHEA (Air Pollution and Health : a European Approach) qui visait à quantifier les risques sanitaires de la pollution atmosphérique en milieu urbain. Quinze villes (*Amsterdam, Athènes, Barcelone, Bratislava, Cologne, Cracovie, Helsinki, Lodz, Londres, Lyon, Milan, Paris, Poznam, Rotterdam et Wroclaw*) se distinguant par leur climat, leurs conditions géographiques et leur qualité de l'air ont participé au projet. En France, les agglomérations lyonnaise et parisienne participaient à l'étude. Dans toutes les villes, des excès de risque de mortalité et de morbidité cardio-respiratoires ont été mis en évidence pour des niveaux de pollution inférieurs aux seuils définis dans les Directives Européennes. Les conclusions de l'étude ont été très médiatisées. Pour une région comme l'Ile de France, le dioxyde de soufre et les particules entraîneraient une "surmortalité" de plus de 400 cas par an : quelques 260 à 350 décès induits par des accidents cardio-vasculaires et 50 à 80 décès dus à des complications respiratoires graves [APHEA]. Globalement, les particules, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> auraient un impact sur la mortalité globale des populations. Une augmentation de 50 µg/m<sup>3</sup> du niveau moyen journalier de SO<sub>2</sub> et ou des particules s'accompagne les jours suivants d'une augmentation de 3% de la mortalité journalière. Pour les photo oxydants (NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>), cette augmentation varie entre 1 et 3%. Plus précisément, elle s'accompagne d'un accroissement de 1 à 4% de la mortalité cardiovasculaire et de 4 à 5% de la mortalité respiratoire [APHEA]

## VI - CONCLUSION

L'homme et la pollution sont intimement liés, mais la perception que l'on en avait s'est considérablement modifiée. De phénomènes épisodiques liés à des situations météorologiques particulières, nous savons maintenant qu'elle est plus insidieuse et que petit à petit, elle réduit notre espérance de vie. Avec le réchauffement de la planète, c'est la survie de la Terre telle que nous la connaissons aujourd'hui qui est en jeu.

Mes travaux de recherche ont des liens avec tous les phénomènes atmosphériques qui viennent d'être cités :

- L'étude des phénomènes de nucléation a été appliquée à :
  - La formation des pluies acides,
  - La réduction de la couche d'ozone stratosphérique,

- L'amélioration de la qualité de l'air (particules diesel)
- La modélisation de la qualité de l'air
- Les études "Carburants, lubrifiants, émissions" avaient pour but :
  - L'amélioration de la qualité de l'air
  - La réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Ces différents aspects seront abordés dans les chapitres suivants.

**LA NUCLÉATION ET LA FORMATION**

**DES PARTICULES**





## I - CONTEXTE

Comme nous l'avons vu précédemment, c'est dans les années 70, que l'on prend conscience que les polluants peuvent voyager d'un pays à l'autre. De plus, ces polluants (SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> principalement) induisent des effets visibles par tous :

- Dépérissement forestier
- Mort de certains lacs et rivières

Et "Mr Tout le monde" commence à se sentir concerné. Entre 1972 et 1977, un vaste programme d'étude du transport des polluants atmosphériques à longues distances (T.P.A.L.D.) couvrant une bonne partie de l'Europe du Nord et de l'Europe de centrale est mené. Il a montré que le SO<sub>2</sub> était en grande partie responsable de l'acidification des précipitations, pointée du doigt dans les processus de dégradation de l'environnement. Dans les Vosges, des campagnes de prélèvements et analyses des eaux de pluies montrent des teneurs en sulfates différentes selon la provenance des nuages [Derexel et al, 1987].

D'autre part, une étude montre que la distribution en taille des aérosols atmosphériques est de type bimodale avec un premier pic centré aux environs de 0.2 – 0.4 µm et un second proche de 2 – 4 µm. L'analyse chimique des aérosols du premier mode montre qu'ils sont particulièrement riches en sulfates [Mallant et al, 1986]. Ils proviendraient d'une conversion gaz → particules, transformant le SO<sub>2</sub> en un aérosol acide riche en acide sulfurique. Plusieurs modes de transformation étaient possibles :

- Les modes hétérogènes, nécessitant la présence préalable d'une particule solide et/ou liquide. (brouillard, pluie, nuage....)
- Le mode homogène, au sein de la phase vapeur et nécessitant la formation d'acide sulfurique à l'état de vapeur, suivi de sa nucléation en présence de vapeur d'eau.

C'est principalement ce deuxième mode de formation qui fera l'objet de ma thèse. Nous verrons comment par la suite, il sera à l'origine de la formation de certaines particules détectées dans les gaz d'échappement des véhicules diesel.

## II - LE MÉLANGE H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II.1 - La nucléation

La nucléation est un processus qui permet de générer à partir d'une phase mère, rendue thermodynamiquement instable, des fragments d'une nouvelle phase plus stable [Jaecker – Voirol 1988].

En général, les transformations de phases se déroulent selon trois étapes [Mirabel et Miloshev 1994].

- Le développement d'un état "métastable" souvent provoqué par une contrainte physique : (refroidissement ou réchauffement brusque, détente, etc..) qui provoque un état surfondu, sursaturé, surchauffé etc.
- Cette première étape est suivie par la génération de très petits fragments (nuclei ou clusters) d'une nouvelle phase (nucléation)
- Enfin la croissance des nuclei se produit pour former des particules plus larges de la nouvelle phase.

La théorie de la nucléation essaie de décrire la vitesse à laquelle ces très petits nuclei apparaissent. Le terme "nucléation" peut s'appliquer, par exemple, à des transformations aussi diverses que:

- gaz - liquide (condensation)
- gaz - solide (déposition)
- liquide - solide (congélation)

#### *I.1.1 - II.1.2 - La théorie classique*

Le processus agissant dans la formation des nano particules est la transformation gaz – liquide. Selon la théorie classique, la vitesse de nucléation s'écrit :

$$J = C \exp (-\Delta G^* / kT)$$

Où  $\Delta G^*$  est l'enthalpie libre requise pour former un nucleus de taille critique, T la température, k la constante de Boltzmann, C un pré facteur cinétique.

L'enthalpie libre de formation d'un nucleus binaire contenant  $n_1$  molécules de l'espèce 1 et  $n_2$  molécules de l'espèce 2 (dans ce cas ce sont l'eau et l'acide sulfurique), est obtenue en faisant passer  $n_1$  et  $n_2$  molécules de la phase vapeur vers la phase liquide et en créant la surface de la gouttelette. La variation d'enthalpie libre associée  $\Delta G$  est :

$$\Delta G = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2 + 4 \pi r^2 \sigma$$

$$\Delta G = n_1 (\mu_{1,l} - \mu_{1,v}) + n_2 (\mu_{2,l} - \mu_{2,v}) + 4 \pi r^2 \sigma$$

Expression dans laquelle :

- $n_1, n_2$  sont le nombre de molécules d'eau et d'acide sulfurique respectivement,
- $r$  est le rayon de la gouttelette,
- $\sigma$  La tension superficielle du mélange eau acide sulfurique ayant la même composition que la gouttelette
- $\mu_{1,l}, \mu_{1,v}$  et  $\mu_{2,l} - \mu_{2,v}$  sont les potentiels chimiques de l'eau et de l'acide sulfurique dans le liquide et dans la phase vapeur.

### I.1.2 - II.1.3 - Les hydrates

Vers 1974, H. Reiss revoit la théorie classique en apportant quelques compléments spécifiques au mélange eau – acide sulfurique. Il introduit la notion d'hydrates au sein de la phase gazeuse, leur existence ayant été mise en évidence dans la phase solide [Giauque et al 1960]. En effet l'acide sulfurique a la particularité, en présence de vapeur d'eau de s'entourer de molécules d'eau formant des hydrates de formule générale  $(H_2SO_4)_a(H_2O)_h$ . Ce phénomène touchant plus de 80% des molécules d'acide, il était important de quantifier son impact sur les phénomènes de nucléation.

En se servant de la théorie classique, H. Reiss avait déterminé la distribution des hydrates et reformulé la théorie. Mais en travaillant sur le code informatique associé à cette théorie, je me suis aperçue qu'il y avait eu une confusion entre le nombre total de molécules d'acide et le nombre de molécules d'acide libres (non sous forme d'hydrates). Après de nombreuses discussions avec H. Reiss qui était venu travailler quelques temps au laboratoire, nous avons conclu que la théorie présentait quelques erreurs au niveau des concepts eux-mêmes. L'enthalpie libre de formation de la gouttelette était calculée à partir des seules molécules d'eau et d'acide, les hydrates n'intervenant pas. De plus, ils n'étaient pas pris en compte dans la phase liquide. En collaboration avec H. Reiss nous avons élaboré une nouvelle théorie dans laquelle chaque hydrate participait au processus au même titre que l'eau et l'acide.

L'énergie libre de formation d'un nucléus critique  $\Delta G_h^*$  s'écrivait alors :

$$\Delta G_h^* = \Delta G^* + k T n_2 \text{Ln (pré facteur)}$$

$\Delta G^*$  : l'enthalpie de formation d'un nucléus critique dans une atmosphère supposée sans hydrates,  $n_2$  le nombre de molécules d'acide contenues dans le nucléus. Le pré facteur dépend des constantes d'équilibre de formation des différents hydrates, des pressions de vapeur d'eau au dessus de chaque hydrate et de la pression de la vapeur d'eau.

Tous les détails du calcul sont exposés dans [Jaeger-Voirol et al 1987]

Sur le plan cinétique, les clusters critiques une fois formés vont se transformer de façon irréversible en gouttelettes en incorporant des molécules d'eau, d'acide et des hydrates. La vitesse de nucléation  $J$ , c'est-à-dire le nombre de nucléi formés par  $\text{cm}^3$  et par seconde s'écrira:

$$J = C \exp (-\Delta G_h^* / kT)$$

Avec  $C$  un pré facteur cinétique tenant compte du facteur de Zeldovitch [Zeldovitch 1942] et des hydrates

La formation des hydrates réduit la vitesse de nucléation d'un facteur  $10^5$  à  $10^6$  [Jaeger Voirol et Mirabel 1988]. La présence des hydrates aurait un effet stabilisant sur la vapeur car ceux-ci se formeraient préférentiellement, régulant ainsi le nombre de molécules d'acide libres. Afin de mieux comprendre comment variait la vitesse de nucléation, nous avons réalisé une étude paramétrique en faisant varier l'humidité relative, la concentration de l'acide et la température. Cette étude a été publiée dans Atmospheric Environment [Jaeger – Voirol et Mirabel 1989]

Une fois formés les nucléi pouvaient croître par condensation et par coagulation.

## II.2 - La croissance par condensation

Le processus de croissance par condensation peut concerner des particules ayant une gamme de tailles allant du nucleus critique (quelques Angström) jusqu'aux microns [Seinfeld J. 1998]. Ce processus demande une vapeur sursaturée et nécessite la présence de sites (nuclei critiques) qui servent de point de départ pour la croissance. L'opposé du processus de condensation est l'évaporation qui réduit la taille des particules. Pour empêcher l'évaporation, c'est à dire pour maintenir l'équilibre massique, la pression partielle de la vapeur doit être plus grande que sa pression d'équilibre au dessus d'une surface plane.

La relation entre le rapport de saturation et la taille des gouttelettes est donnée par l'équation de Kelvin

$$RT \ln S = \frac{2 \sigma v}{r_K} = RT \ln (P_r / P_s)$$

Soit  $S$  : le rapport de saturation,

$P_r$  : la pression partielle au dessus de la gouttelette de rayon  $r$

$P_s$  : la pression de vapeur saturée prise au dessus d'une surface plane de même composition que la gouttelette

$r_K$  : le rayon de Kelvin qui correspond au rayon d'une gouttelette de liquide en équilibre avec la pression de vapeur  $p_g$ . Ceci signifie que cette gouttelette ne grossit ni ne s'évapore.

En revanche, si la pression de vapeur au voisinage de la gouttelette devient supérieure à  $p_g$ , la gouttelette va grossir irréversiblement par condensation, alors que si la pression de vapeur devient inférieure à  $p_g$ , la gouttelette va s'évaporer. Cet effet est appelé l'effet Kelvin et n'est significatif que pour des particules de diamètre inférieur à  $0.1 \mu\text{m}$  [Seinfeld J. 1998].

Pour les petites particules, de taille de taille inférieure au libre parcours moyen des molécules, défini comme étant la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux collisions successives, la vitesse de croissance est gouvernée par la fréquence de collision des molécules qui se condensent avec la surface de la gouttelette. Cette fréquence de collisions est donnée par la théorie cinétique des gaz.

$$\left. \frac{dn_2}{dt} \right| = \frac{4\pi r^2 (P_2 - P_{2,r})}{\sqrt{2\pi m_a kT}}$$

Où  $m_a$  est la masse d'une molécule qui se condense

$P_{2,r}$  sa pression partielle au-dessus de la gouttelette de rayon  $r$ .  $P_{2,r}$  est calculée par la relation de Kelvin

Dans l'atmosphère, on est en présence d'un grand excès d'eau par rapport à l'acide, c'est pourquoi, nous avons utilisé une hypothèse d'un équilibre thermodynamique [Mirabel et Katz 1974] qui limitait la condensation des molécules d'eau. Si l'on utilisait une simple cinétique de croissance, basée sur la fréquence de collision entre les molécules d'eau et les aérosols, le grand excès d'eau entraînerait la formation de gouttelettes composées presque exclusivement d'eau. En effet, entre l'acquisition de deux molécules d'acide ou d'hydrocarbure, le nucleus serait frappé par plusieurs molécules d'eau ce qui ne représente pas un processus thermodynamiquement favorable. Il est donc nécessaire de supposer qu'un pseudo équilibre thermodynamique s'établit entre l'acquisition successive de deux molécules d'acide ce qui a pour effet de limiter le nombre de molécules d'eau incorporées. L'équation régissant ce pseudo équilibre est donnée par:

$$\left( \frac{\delta \Delta G_h^*}{\delta n_1} \right)_{n_2} = 0$$

Connaissant le nombre exact de molécules d'acide incorporées, il suffit de résoudre les équations de ce pseudo équilibre thermodynamique et d'en déduire le nombre de molécules d'eau absorbées. L'accroissement (ou la diminution) du rayon de la gouttelette sera immédiatement connu, ce dernier est maintenant directement lié à la fraction moléculaire de l'acide ou des hydrocarbures. Mais il existe d'autres façons de se développer, notamment en se rapprochant et en s'agglomérant : c'est la coagulation

### II.3 - La coagulation

La coagulation est un des principaux phénomènes qui affecte l'évolution des aérosols, et ce phénomène est d'autant plus important que la population des aérosols est élevée. La coagulation est un processus selon lequel des particules se "collent" les unes aux autres pour former des particules de plus grandes tailles. Le résultat est une diminution continue de la concentration des particules et une augmentation de leur taille.

La coagulation est un phénomène physique, qui permet d'engendrer une nouvelle particule de volume  $V_k$  à partir de deux autres de volumes  $V_j$  et  $V_{k-j}$ . C'est donc un processus destructif, qui consomme des particules de petites tailles pour en former de plus grosses.

Dans tout ce qui suit, on s'est limité aux seules collisions binaires, dues uniquement au mouvement Brownien des particules et on a posé les hypothèses suivantes :

- Les aérosols constituent une population discrète
- Les aérosols sont macroscopiquement lisses et chimiquement inertes
- Les aérosols sont assimilés à des sphères
- Le produit de la coagulation de deux particules initialement séparées est une sphère de volume égal à la somme des volumes initiaux

On désigne par  $K_{i,j}$  le coefficient de coagulation entre deux particules de rayon  $r_i$  et  $r_j$ .  $K_{i,j}$  représente le nombre total de collisions par  $\text{cm}^3$  et par seconde entre des particules de rayons  $r_i$  et  $r_j$  pour une concentration d'une particule par  $\text{cm}^3$  de chaque espèce [Jaeger-Voirol 1988].

$K_{i,j}$  peut se mettre sous la forme:

$$K_{i,j} = 4 \pi (r_i + r_j)(D_i + D_j) \cdot \beta$$

Où  $D_i, D_j$  sont les coefficients de diffusion Brownienne et  $\beta$  un facteur correctif.

Le coefficient de diffusion Brownienne  $D_i$  est donné par la formule de Stokes-Einstein :

$$D_i = kT / (6 \pi \eta r_i)$$

Où  $\eta$  est la viscosité dynamique de molécules dans l'air

Si  $N_k$  est la concentration des particules ( $\text{cm}^{-3}$ ) de volume  $V_k$ , le nombre de particules qui sont formées par coagulation est égal à :

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{j,k-j} N_j(t) N_{k-j}(t)$$

Le facteur  $1/2$  a été introduit afin d'éviter de compter deux fois le même choc.

Le nombre de particules  $k$  qui disparaissent par coagulation lors de collisions avec d'autres particules est donné par :

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = N_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j(t)$$

Le taux de variation global de la concentration des particules  $k$  sera donc:

$$\frac{dN_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{j,k-j} N_j N_{k-j} - N_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j$$

L'efficacité de la coagulation dépend de la valeur de la constante de coagulation  $K$ , donc, de la taille des gouttelettes. Ce sont les plus petites qui seront le plus sollicitées lors de ce processus.

Ce processus est très important car selon le temps qu'on lui laisse pour se développer, il modifie fortement non seulement la taille des particules mais aussi leur nombre.

Les aérosols ainsi formés sont extrêmement riches en acide, or dans l'atmosphère ces aérosols sont entourés d'ammoniac et de nitrates qui peuvent modifier la composition de ces aérosols.

### II.3 - Incorporation d'ammoniac et de nitrates

Les molécules d'ammoniac et les nitrates diffusent vers les aérosols. Le taux de captation d'un gaz par une gouttelette se calculera selon :

$$F = K_g \cdot (C_g - C_g^*)$$

$F$  est le flux de gaz à travers l'interface gaz /gouttelette,  $C_g$  la concentration du gaz dans l'atmosphère,  $C_g^*$  la concentration du gaz qui serait en équilibre avec la gouttelette et  $K_g$  un coefficient de transfert qui dépend du diamètre de la gouttelette et du coefficient de diffusion du gaz  $D_g$ .

Le nombre de molécules de gaz captées par unité de temps par la gouttelette sera calculé selon:

$$dN_g/dt = 4\pi r D_g (C_g - C_g^*)$$

La concentration de gaz en équilibre avec la gouttelette  $C_g^*$  dépend de la concentration de gaz dissout dans la phase liquide  $C_l$ , les deux concentrations sont reliées par la loi de Henry. Une fois dans la gouttelette, le gaz va pouvoir réagir avec l'acide sulfurique. Avec l'ammoniac, il y aura formation de sulfate d'ammonium qui sera en compétition avec le nitrate d'ammonium. A partir des aérosols d'acide sulfurique, nous avons simulé l'incorporation progressive d'ammoniac et d'acide nitrique. Nous avons comparé les concentrations relatives de nitrates, sulfates et ammonium des aérosols à des mesures qui avaient été faites à Karlsruhe. Bien que le modèle soit extrêmement simple, nous avons obtenu un bon accord entre la mesure et les simulations.

### III - LE MÉLANGE H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – HNO<sub>3</sub>

Après avoir modélisé la formation des aérosols acides qui contribuaient fortement à l'acidification des précipitations, nous avons abordé un autre sujet de préoccupations : la destruction de la couche d'ozone. L'ozone stratosphérique, en protégeant la terre du rayonnement ultra violet du soleil, est un composé nécessaire à la survie des espèces vivantes. A partir de 1971, on se rend compte que la couche d'ozone diminue d'environ 3% à 6% par an.

De nombreux mécanismes de destruction de l'ozone, faisant intervenir les fréons, les oxydes de chlore et les oxydes d'azote, sont étudiés. P. Crutzen, quant à lui, proposait un mécanisme faisant intervenir des aérosols formés par nucléation de la vapeur d'eau et de l'acide nitrique. Certains auteurs affirmaient que la présence d'acide nitrique favorisait la nucléation hétéro moléculaire homogène et conduisait à la formation d'aérosols ternaires composés de 75% d'acide sulfurique, 10% d'acide nitrique et 15% d'eau [Kiang et al 1995]. Nous avons donc étudié les propriétés thermodynamiques de ce ternaire, afin de faciliter l'élaboration et la validation des différents modèles. Nous avons travaillé sur les trois mélanges binaires et sur le ternaire pour des températures comprises entre 298 K et 190K.

Ces travaux ont été l'objet d'une publication dans Journal of Geophysical Research [Jaeger – Voirol et al 1990]. Les conclusions étaient que la composition des aérosols avancée par Kiang était hautement improbable compte tenu des températures très basses qui régnaient dans la stratosphère.

## **IV - LES PARTICULES DIESEL**

Pendant des années, j'ai pensé que j'avais tourné une page après ma thèse et je trouvais un peu dommage de ne plus avoir besoin de tout cela. Mais les théories de la nucléation n'avaient pas leur place dans la modélisation de la qualité de l'air, car nous ne traitons que la phase gazeuse. Les seuls points communs que j'y voyais, étaient que cela faisait appel à la modélisation et que nous manquions cruellement de données pour valider nos modèles.

Lorsque j'ai commencé les études "Moteurs – Carburants", j'ai vu une répartition en taille des particules et j'ai pu faire le lien. Un ingénieur présentait des résultats de mesures et comparait deux véhicules. L'un était équipé d'un filtre à particules (FAP), l'autre n'en avait pas. Celui qui était équipé du FAP présentait un très fort pic de particules de taille inférieure à 20 nm. A l'époque la teneur en soufre des carburants était limitée à 500 ppm (10 fois plus que la norme actuelle). Cela ne faisait aucun doute, nous avions affaire à de la nucléation et probablement à la nucléation du mélange eau acide sulfurique.

### **IV.1 - Contexte**

Parmi les polluants automobiles, les particules sont accusées de nuire à la santé de la population [Afsse 2004]. La Commission Européenne a adopté récemment une directive (1999/30/EEC) visant à limiter les teneurs d'une série de polluants, y compris les particules, dans l'air ambiant. En parallèle, les réglementations en matière d'émissions des sources mobiles deviennent de plus en plus contraignantes. Ainsi, les niveaux d'émissions maximaux, exprimés en g/km, ont été divisés par six en à peine plus de dix ans (évolution Euro I à Euro IV - figure 1) [Barbusse S. et Plassat G. 2002].

Par ailleurs, si la réglementation reste appliquée à la masse des particules, il a été montré récemment qu'une large proportion des particules émises par les véhicules étaient de taille inférieure à 100 nm et contribuaient peu à la masse totale [Particulates, 2003]. Or comme le montrent différents organismes comme l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), l'EPA (Environmental Protection Agency) et l'Union Européenne, les particules fines de taille inférieure à 10µm (PM10) voire 2.5µm (PM2.5) sont susceptibles de pénétrer profondément dans les voies respiratoires, de rester fixées dans les alvéoles et d'y libérer des produits toxiques [Tissot S., 1999; Mauderly, J. L. 2001; Kagawa, 2002].

Je dois dire que j'ai toujours été étonnée de l'amalgame qui était fait entre les particules mesurées par les réseaux PM10 voire PM2.5, et les émissions des véhicules diesel, sachant que les particules qu'ils émettent sont de taille centrée sur 80 à 100 nm. C'est pourquoi j'avais avec P. Pelt [Jaeger-Voirol, A, et al, 2000] initié un inventaire des émissions de particules liées au trafic routier. Nous avons montré que la remise en suspension des particules provenant de la chaussée était loin d'être négligeable. Les véhicules à essence y contribuaient de la même façon que les véhicules diesel.

### **IV.2 - Mécanismes de formation des particules diesel**

De nombreuses études menées sur divers moteurs Diesel (suralimentés ou non) ont permis de caractériser de façon assez précise la granulométrie des particules émises à l'échappement des véhicules Diesel légers. La taille moyenne des particules émises à l'échappement est comprise entre 10 et 130 nm, avec une dispersion assez faible. (cf. figure 5)

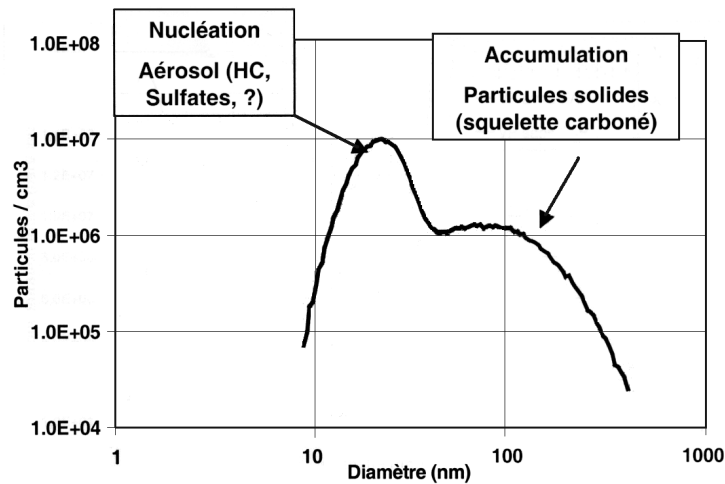


Figure 5: Distribution en taille des particules diesel

De façon générale, lorsqu'il n'y a pas nucléation, les spectres granulométriques des particules automobile, à l'échappement, se présentent sous la forme d'une distribution log - normale, avec un pic proche de 100 nm qui correspond à des particules issues de processus d'accumulation et d'agglomération.

En présence de nucléation, les particules se répartissent en taille selon une fonction bi modale gouvernée par leur mode de formation : le mode "nucléation" et le mode "accumulation".

Les particules du mode "nuclei" sont très petites, leur diamètre est compris entre 3 nm et 30 nm [Kittelson 2000], ce qui les amène à la taille de certaines grosses molécules. Ces particules issues du mode nucléation seraient essentiellement composées d'hydrocarbures et d'acide sulfurique condensés sous forme liquide, du fait de la baisse de température et de la dilution. Certaines de ces particules volatiles sont très instables et leur concentration dépend fortement des conditions de prélèvement (température, taux de dilution, temps de résidence).

Seulement une faible part de ces particules ultra fines serait composée de matériaux solides tels que suie, cendres métalliques pouvant provenir des additifs lubrifiants. [Kittelson 1998]

Lorsqu'il se produit, le mode nucléation renferme la majorité des particules (environ 90% du nombre total) pour seulement quelques % de la masse totale.

Le mode accumulation est formé par agglomération de petites sphérules de carbone et d'autres matériaux solides sur lesquels viennent se condenser des gaz ou des hydrocarbures lourds (ex. HAP). Ce sont donc principalement des particules de carbone (suie), des hydrocarbures condensés, des cendres métalliques (lubrifiant), des métaux provenant de l'usure du moteur, ainsi que des composés soufrés. Le diamètre de ces particules se situe entre 0.04 et 1  $\mu\text{m}$  avec un pic centré entre 0.1 et 0.2  $\mu\text{m}$  [Brown 2000] [Kittelson 1998]. La quasi-totalité de la masse des particules se concentre dans ce mode accumulation, alors qu'il ne représente qu'un faible nombre de particules.

### ***I.1.3 - IV.2.1 - Mécanisme de formation des suies***

La chimie de formation des suies a été décrite de façon assez complète grâce à un modèle possédant huit réactions clés [Jeuland N. et al 2000] :

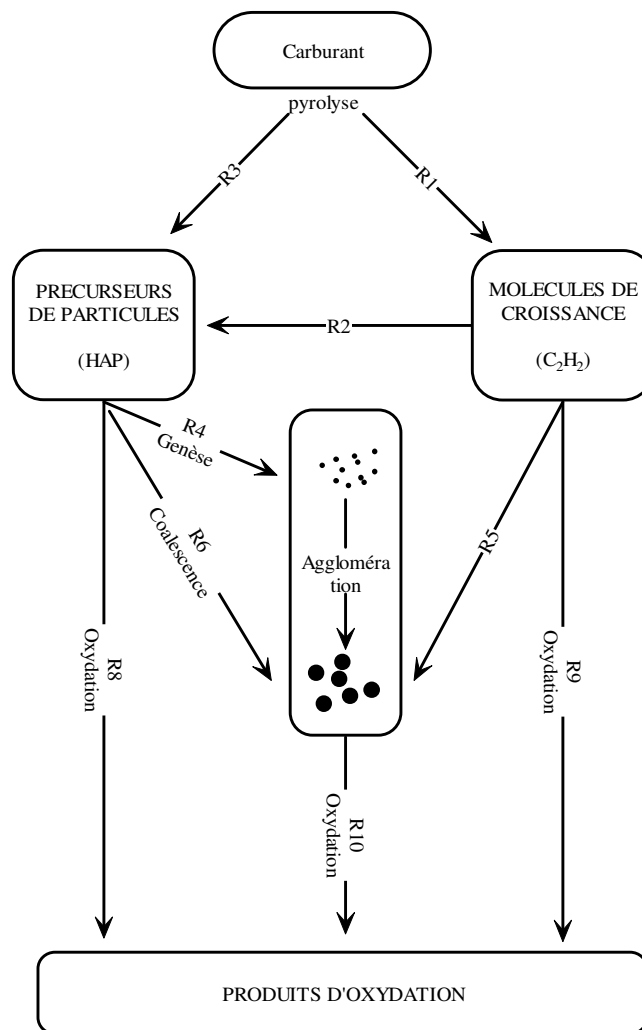


Figure 6 : Schéma de formation des suies

Le carburant est d'abord partiellement oxydé ou bien se pyrolyse thermiquement (R1) pour donner des espèces plus légères dont notamment  $C_2H_2$  (acétylène) et  $H_2$  dans des proportions qui varient avec le combustible, la pression et la température. Ces deux éléments sont les constituants de base pour décrire la chimie de formation et la croissance en masse de précurseurs de particules (R2), l'acétylène étant l'élément de construction et l'hydrogène un élément d'atténuation. Les précurseurs sont des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dont certains se retrouvent dans la composition du combustible (alpha-méthylnaphtalène, phénanthrène) ou bien sont formés pas des réactions plus directes en faisant intervenir certains constituants du carburant (R3). La genèse des particules est supposée se produire par coalescence de deux HAP (R4) dont la masse est suffisamment élevée. Très souvent on prend comme modèle le pyrène (16 carbones) dont une collision donnerait naissance à une particule de 32 atomes de carbone dont la taille serait de 1 nm. La masse des suies peut ensuite croître par addition d'acétylène à la surface externe de particules (R5), qui se décrit par un mécanisme similaire à celui utilisé pour la croissance des HAP, ou par coalescence directe des HAP sur les particules (R6). Ces deux dernières réactions se traduisent par une augmentation de la taille des particules sans en altérer le nombre. La réaction (R7) décrit la coagulation des particules, processus qui ne change pas la masse totale en suies mais augmente la taille moyenne tout en en réduisant le nombre. Les collisions initiales se traduisent par la formation de particules sphériques dont la taille varie de 20 à 40 nm. Au delà les collisions donnent lieu à des chaînes et agglomérats atteignant le micron et formées d'éléments quasi-sphériques d'environ 40 nm de diamètre. En présence d'oxygène des réactions d'oxydation (R8, R9 et R10) vont consommer le carbone en tout point du processus.

#### 1.1.4 - IV.2.2 - Mécanisme de formation des particules du mode nuclei

Des études [Shi J.P.1999] ont montré que ces nano particules sont des gouttelettes formées par nucléation homogène et croissance du mélange acide sulfurique - eau ainsi que de matériaux organiques semi volatils.



La présence de soufre dans le carburant génère du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  à haute température. Une faible partie de cet oxyde se transforme en  $\text{SO}_3$  et le  $\text{SO}_3$  est hydrolysé par la vapeur d'eau présente dans les gaz d'échappement pour former des gouttes d'acide sulfurique et des particules composées essentiellement de sulfates avant de sortir dans l'atmosphère. Cette réaction possède une cinétique relativement lente qui limite le taux de transformation et est favorisée par une température plus faible et une forte concentration en oxygène. La présence d'un catalyseur d'oxydation sous des conditions plus chargées accélère la réaction de conversion de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  et favorisant la formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et autres sulfates métalliques [Zaidi K. et al 2002]. L'influence du taux de soufre dans le carburant sur la formation des particules ultrafines a été montrée les véhicules diesel [Jeuland 2003] ; [Abdul- Khalek I.S. 1998, 1999, 2000] ; [Kittelson D. 1999].

Il semblerait que la première étape de leur formation soit la nucléation de gouttelettes d'acide sulfurique et d'eau, qui se développent par absorption d'acide sulfurique et d'eau, mais aussi d'hydrocarbures. Un schéma des processus de formation de ces nano particules est donné ci-dessous :

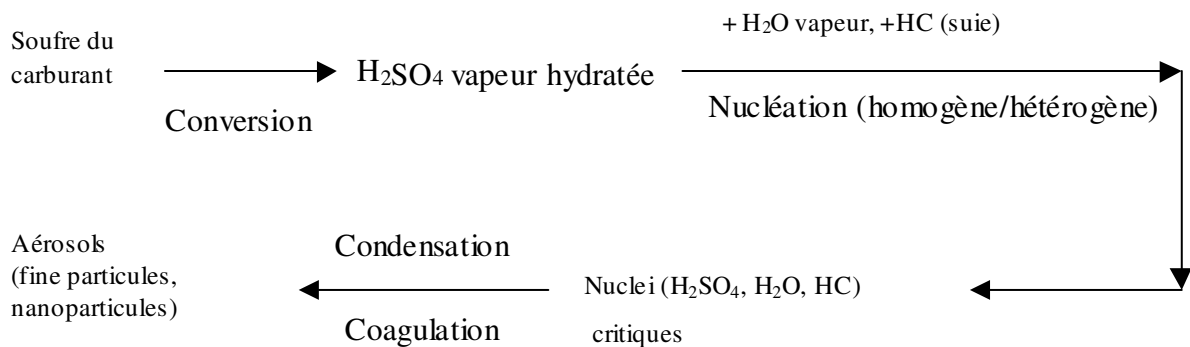


Figure 7 : Schéma de formation des nano particules

L'évolution de la distribution de la taille des nano particules peut donc être modélisée par la même équation que celle que utilisée par [Jaecker 1988].

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = \underbrace{J(t)}_{\text{Nucléation}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n-1} K_{n-j,j} N_{n-j} N_j - N_n \sum_{j=1}^{\infty} K_{n,j} N_j}_{\text{Coagulation}} + \underbrace{K_{1,n-1} N_1 N_{n-1} - K_{1,n} N_1 N_n}_{\text{Condensation}}$$

Où  $N_n(t)$  est la concentration ( $\text{part} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) au temps  $t$  des particules ayant un volume  $v_n$   
 $K_{ij}$  est le coefficient de coagulation ( $\text{cm}^3 \cdot \text{part}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour des particules de volume  $i$  et  $j$   
 $J(t)$  est la vitesse de nucléation ( $\text{particules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

J'ai donc, avec l'aide d'une stagiaire Melle Thomas, récupéré en scannant des listings, le code développé dans les années 80. Le code a été réécrit en fortran 90, ce qui nous a permis de vérifier toutes les entrées du programme, les possibilités de l'allocation dynamique des tableaux ont été introduites. En effet, le code initial dans un souci de gain de temps calcul gérait des tailles de particules prédéfinies. Le nouveau code, qui tournait sur un PC classique, laissait les particules vivre leur vie notamment au niveau de la coagulation qui génère très rapidement un grand nombre de particules de tailles différentes. Périodiquement, le code réduisait le nombre de classes de particules à traiter, en regroupant celles dont la taille et la composition étaient très proches. En comparant avec différentes mesures, nous avons pu montrer que le code prédisait les bonnes tendances. Un sujet de thèse a été proposé fin de mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de la mesure des particules et vérifier que la nucléation n'était pas liée à un artefact de mesures. Melle Nguyen Thi a réalisé cette thèse, co financée par l'Ademe.

### IV.3 - La mesures des particules diesel

#### I.1.5 - IV.3.1 - La dilution des gaz

Lors de la mesure de la granulométrie des particules, une dilution des gaz d'échappement est nécessaire pour différentes raisons :

- Se rapprocher le plus possible des conditions d'émissions dans l'atmosphère
- Eviter de soumettre les instruments de mesure à des contraintes thermiques trop importantes
- Empêcher un encrassement rapide des instruments de mesure par des échantillons d'aérosol trop concentrés
- Eviter la saturation des appareils de mesure

Ce système de dilution doit en outre permettre de satisfaire aux contraintes suivantes :

- Fournir aux granulomètres une pression constante et proche de la pression atmosphérique, compte tenu des variations de pression à l'échappement en fonction de la charge du moteur
- Fournir aux granulomètres un débit de gaz dilués constant
- Eviter toutes rétentions de particules dans des chicanes et les vannes du circuit de prélèvement
- Utiliser de l'air parfaitement filtré
- Permettre de connaître précisément le taux de dilution instantané auquel on opère

Ce dernier point est notamment rendu possible en mesurant la concentration d'un gaz traceur, en l'occurrence le CO<sub>2</sub>, respectivement dans les gaz d'échappement bruts et dans les gaz dilués.

Sur banc moteur, les essais sont opérés à un taux de dilution constant.

Sur banc à rouleaux, un système de dilution de type CVS est utilisé. Il s'agit, en fait, d'un système à "écoulement total", c'est à dire que la totalité des gaz d'échappement est diluée avec de l'air frais et filtré. Les gaz ainsi dilués sont échantillonnés à débit constant alors que le débit de gaz brut est, lui, variable en fonction de la charge du moteur.

Il permet notamment de :

- s'affranchir des problèmes de condensation de vapeur d'eau contenue dans les gaz d'échappement en abaissant le point de rosée de ces derniers par dilution
- simuler les conditions de dilution dans l'atmosphère
- mesurer des émissions dans des conditions de débits variables de gaz d'échappement en prélevant les gaz dilués à débit constant
- réaliser un échantillonnage représentatif du gaz d'échappement pour les analyses

La figure ci-dessous montre la représentation un système de dilution CVS :

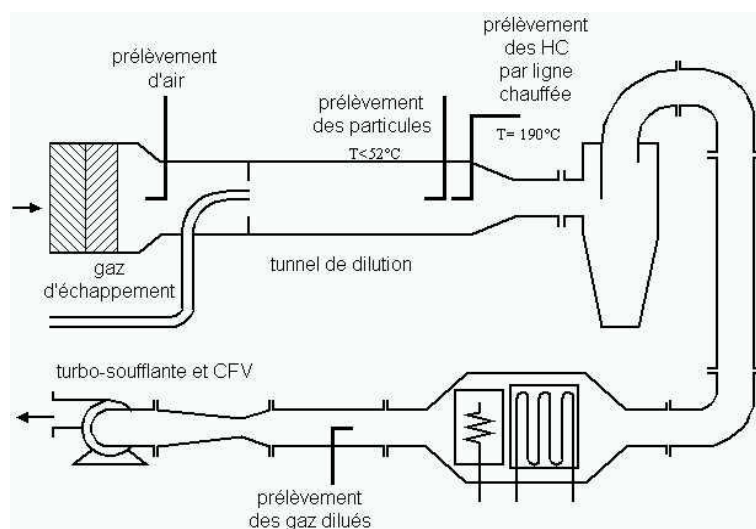


Figure 8: Système de dilution CVS.

Les gaz bruts et l'air de dilution sont aspirés par une turbo soufflante et passent au travers d'un venturi à écoulement critique (CFV). Ce venturi permet de maintenir un débit constant de gaz dilués dans le tunnel même si le débit de gaz bruts est variable.

Pour les prélèvements de particules en vue de leur analyse granulométrique, on utilise une unité de dilution secondaire. Cette unité remplit deux fonctions :

- La séparation de pression entre le tunnel de dilution CVS et les instruments de mesure de la granulométrie des particules. En effet, la pression dans le CVS est inférieure de 10 à 30 mbar à la pression atmosphérique alors que les instruments de mesure fournissent les meilleurs résultats lorsqu'ils travaillent à la pression atmosphérique
- Maintenir un certain taux de dilution car à forte charge, le taux de dilution dans le CVS peut descendre à un niveau très bas, insuffisant pour que les instruments de mesure fonctionnent dans de bonnes conditions

Différents systèmes de dilution ont été étudiés [Particulates 2002] et les protocoles de mesures, en vue d'une future norme ne sont pas encore figés

#### ***1.1.6 - IV.3.2 - Les appareils de mesures***

Les techniques de mesures de la granulométrie des particules se sont considérablement développées, on peut citer notamment :

- Les SMPS (Scanning Mobility Particles Sizing) permettant de dénombrer les particules de taille comprise entre 7 et 450 nm Le SMPS utilisé à l'IFP, commercialisé sous la marque TSI, est basé sur l'utilisation de la mobilité des particules dans un champ électrique. L'appareil se constitue de deux éléments distincts, le classifieur électrostatique et le compteur de particules à condensation. Les particules sont déviées et triées par un champ électrique. L'aérosol issu du classifieur pénètre dans le saturateur dont l'extrémité plonge dans un réservoir de butanol. Après saturation de l'air en vapeurs de butanol à 35°C, l'échantillon prélevé entre dans un condenseur vertical maintenu à 10°C. Après grossissement des particules par condensation du butanol sur leur surface, les gouttelettes ainsi formées pénètrent dans le volume d'observation optique, éclairé par le faisceau d'une lampe halogène. La lumière diffusée par les gouttelettes traversant le faisceau est mesurée par un photo détecteur. Cet appareil permet de suivre l'évolution d'une certaine classe de particules sur le cycle de mesures. La mesure de tout le spectre de particules ne peut se faire que sur un point de fonctionnement stabilisé.
- Les ELPI (Electric Low Pressure Impactor) mesurant des particules de 0.03 à 10µm. L'appareil est un montage multi étages qui sépare les particules en classes de taille selon leur inertie. Un plateau consiste en un déflecteur situé à une distance précise d'un filtre de collecte. L'aérosol passant sur ce déflecteur est dirigé vers le support de collecte, entraînant un brusque changement de direction à 90° des lignes de courant. Les particules ayant une grande inertie ne sont pas capables de suivre les lignes de courant et se déposent sur le support de collecte, tandis que les particules ayant une inertie suffisamment faible sont entraînées et ne rencontrent pas le filtre. Cet appareil permet de suivre l'évolution de tout le spectre granulométrique sur tout le cycle. C'est la seule méthode, avec les batteries de diffusion, qui soit assez rapide pour faire des mesures en transitoire.

Toutefois, les méthodologies utilisées, les véhicules testés et les conditions opératoires variant fortement d'une étude à l'autre, il est souvent très difficile de comparer les résultats.

#### ***1.1.7 - IV.3.3 - Nucléation : Artéfact ou réalité***

La distribution en taille des particules diesel est fortement influencée par la teneur en soufre du carburant. Mais le programme Européen "Particulates" a montré que le phénomène de nucléation était influencé par les conditions de prélèvement (Taux de dilution, température, longueur de la ligne de prélèvement,...). Une question se posait : Est ce que ces nano particules existaient dans les gaz d'échappement ou étaient elles formées dans notre système de prélèvement? Compte tenu des contraintes liées à la mesure des particules,

celle-ci ne permettait pas de répondre. Elle nous permettait juste de faire varier les différents paramètres et d'en quantifier l'impact.  
 La modélisation allait pouvoir nous aider à répondre.

#### IV.4 - Modélisation de la formation des particules diesel

Le modèle, baptisé A.Si.Di.Si (Aerosol Size Distribution Simulation), reprenait les bases : nucléation, croissance et coagulation qui étaient dans le précédent programme, développé pour simuler des conditions atmosphériques (figure 9)

Mais le programme a été presque intégralement réécrit [Nguyen Thi 2005]. Notamment les températures dans la ligne d'échappement et la ligne de prélèvement étaient beaucoup plus élevées que dans l'atmosphère. Toutes les fonctions thermodynamiques ont été adaptées à cette gamme de température.

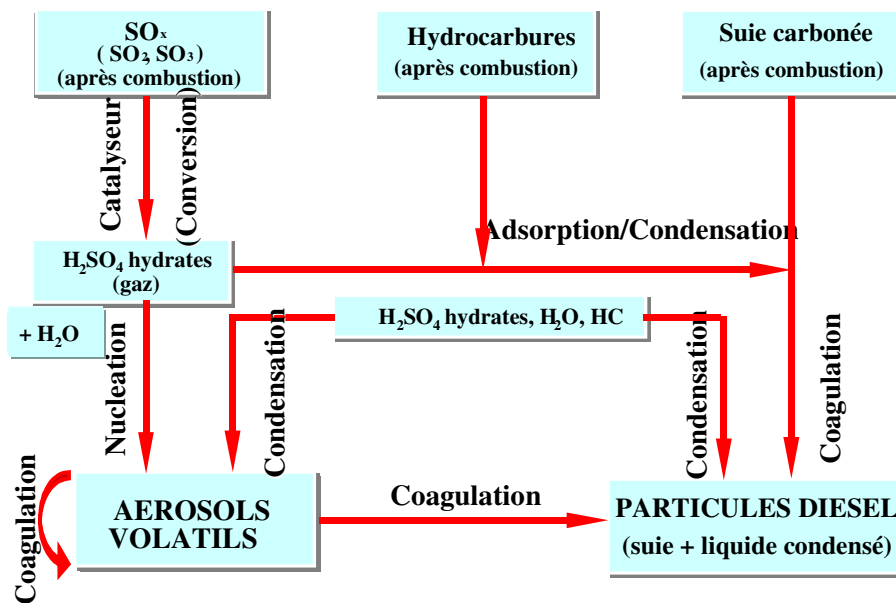


Figure 9 : Schéma du modèle A.Si.Di.Si de formation des particules [Jaeger-Voirol et al 2006]

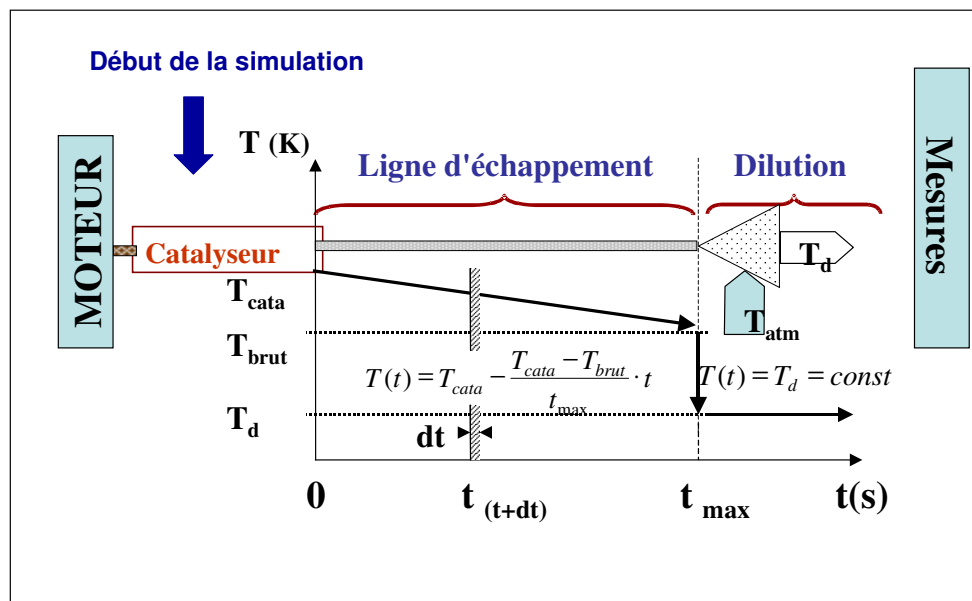


Figure 10: Modélisation des variations de température

A partir de la teneur en soufre du carburant, et de la consommation du moteur, le programme calcule la teneur en  $\text{SO}_2$  à l'entrée du catalyseur d'oxydation. En fonction de la température du catalyseur, il évalue le taux de conversion  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ . (Figure 10). Le modèle a permis de conclure que tant que les gaz n'étaient pas dilués et refroidis, il ne pouvait pas y avoir nucléation. La nucléation ne peut se produire qu'après la dilution par le CVS.

Les particules sont entourées d'hydrocarbures, les VOF (volatils organic fraction), une distribution modèle d'HC :  $\text{C}_{16}$  (30%),  $\text{C}_{19}$  (20%) et  $\text{C}_{25}$  (50%) représentatifs du carburant et de l'huile a été introduite dans le modèle. Ces HC ont la possibilité de nucléer et de se coller sur les particules.

Pour les suies, il est possible, soit de simuler la distribution des suies, soit de rentrer un résultat de mesures réalisées après un thermodénudeur. La simulation donnait d'excellents résultats mais était consommatrice en temps de calcul.

La sensibilité du modèle a été évaluée et confrontée aux résultats de la campagne de mesures "Particulates" avec succès. Le modèle a même permis d'expliquer certains résultats en apparence contradictoires, en permettant de quantifier l'impact relatif des différents paramètres. En effet selon la température, la nucléation et la coagulation, n'ont pas la même importance relative.

Grâce au modèle nous avons pu mieux comprendre ce qui se passait en présence d'un filtre à particules (FAP). En effet, il était fréquent lors de mesures sur un véhicule équipé d'un FAP, d'enregistrer une très forte concentration de très fines particules. Le phénomène n'était pas aléatoire car nous pouvions le reproduire, mais il suffisait de modifier légèrement les conditions de prélèvement pour qu'il disparaisse. En absence de FAP, on n'observait rien de spécial. Le modèle a montré que les fines gouttelettes formées par nucléation étaient happées par les particules de suie. Sans FAP, elles étaient donc collées sur la suie, sans réellement en modifier la granulométrie (figure 11). Le FAP a pour mission de collecter les particules de suies, les gouttelettes issues de la nucléation, n'avaient plus de support pour s'adsorber, et on les mesurait à l'échappement (figure 12)

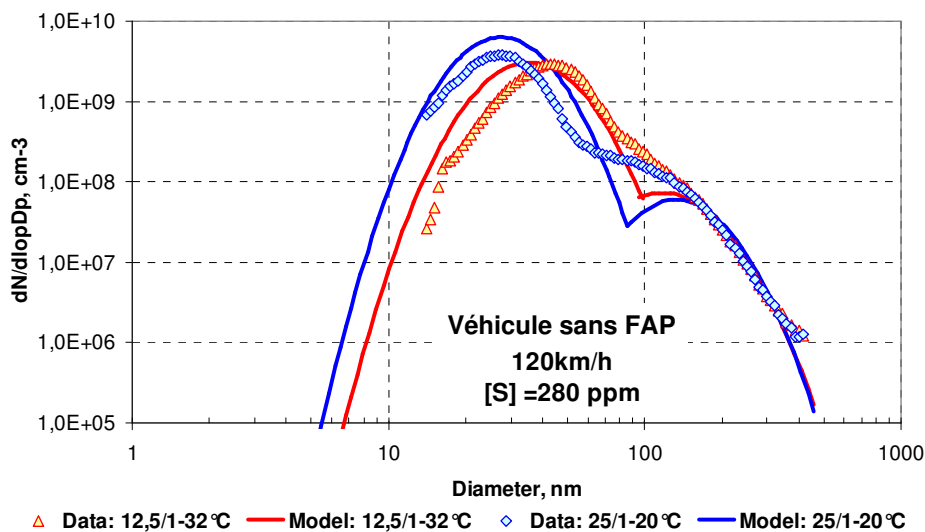


Figure 11 : Comparaison simulation/mesures : Véhicule sans FAP

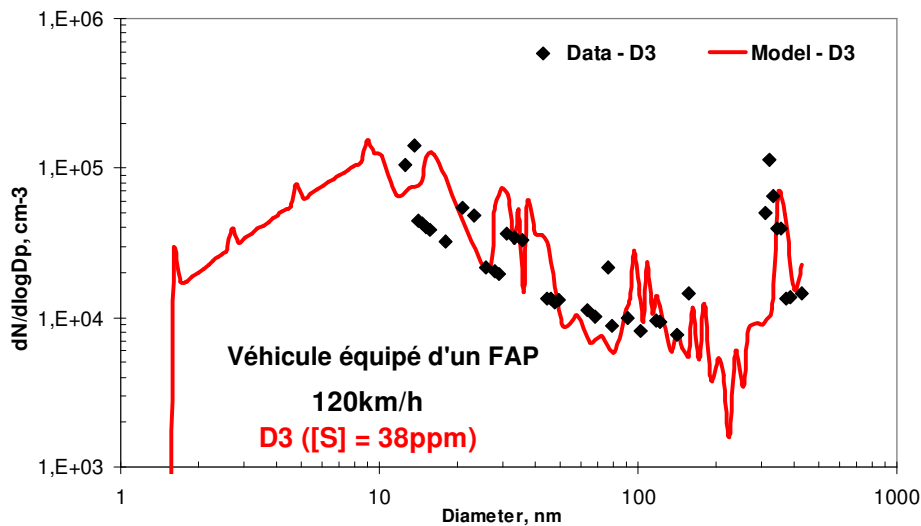


Figure 12 : Comparaison simulation/mesures : Véhicule équipé d'un FAP

## V - CONCLUSION

Durant ma thèse, j'ai modélisé la formation des aérosols eau – acide sulfurique. De cette période, j'ai pu tirer quelques enseignements:

- Tout ce qui est écrit n'est forcément vérité. La science avance par petites touches successives
- La modélisation est un outil très puissant qui peut être utilisée pour permettre de comprendre les différents phénomènes en absence de données. Mais elle peut aussi permettre de mieux comprendre les résultats de mesures en évaluant l'influence de différents facteurs clé.

En effet, ce modèle n'est probablement pas destiné à prédire la concentration de particules, mais il permet de faire la part des choses entre ce qui est dû au véhicule et ce qui vient du prélèvement. Il devrait être un outil précieux pour mieux comprendre la composition des particules ce qui peut être très important avec l'avènement des biocarburants. De plus, il permettra d'optimiser les protocoles de mesures selon les processus étudiés.

Le second modèle sur lequel j'ai travaillé, le modèle de qualité de l'air, n'a pas eu cette chance....

**LA MODÉLISATION DE LA QUALITÉ DE**  
**L'AIR**





## I - CONTEXTE

Dans bon nombre de grandes agglomérations des pays industrialisés, la teneur en polluants gazeux dans la basse atmosphère devient préoccupante. Les composés organiques volatils (COV) et les oxydes d'azotes ( $\text{NO}_x$ ), participent à la formation de polluants secondaires comme l'ozone ( $\text{O}_3$ ) selon des mécanismes photochimiques complexes. L'ozone est un puissant oxydant dont les effets peuvent être visibles sur les caoutchoucs (ex. les balais d'essuie – glace qu'il faut changer de plus en plus souvent), les PVC qui deviennent cassants (ex. les volets ou les salons de jardins), la végétation qui se nécrose. Ce dernier effet, peut avoir un impact négatif sur les rendements de l'agriculture et réduire les quantités de  $\text{CO}_2$  absorbées par les plantes. De ce fait, l'ozone a un effet direct sur le réchauffement climatique et un effet indirect en réduisant les puits de  $\text{CO}_2$  associés à la végétation.

Du point de vue de la santé publique, l'ozone est un irritant qui brûle les yeux et les poumons, il est catalogué comme mutagène, ce qui est l'étape avant cancérigène. Lors des pics de pollution, on constate une augmentation des consultations pour des gênes respiratoires et des problèmes cardiaques [APHEI]. Ceci incite les Autorités à prendre des mesures visant à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu (financement du développement de modèles) et à réduire la présence de ces polluants à plus ou moins long terme. Parmi celles-ci on trouve des mesures visant à limiter les émissions d'hydrocarbures et de  $\text{NO}_x$  émis par les véhicules qui seront appréhendées dans le chapitre consacré aux émissions des véhicules.

### I.1 - Les modèles photochimiques

Les principaux polluants impliqués dans la formation de l'ozone sont les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et les hydrocarbures (HC). A la suite de réactions photochimiques ces polluants forment des polluants secondaires, tels que l'ozone ( $\text{O}_3$ ), le formaldéhyde (HCHO), l'acroléine ( $\text{CH}_2\text{CHCHO}$ ) et les membres de la famille des PAN (PeroxyAcétyles Nitrates, molécules de structure générale  $\text{RCOOONO}_2$ ).

Dès 1969, des modèles sont élaborés aux États Unis et surtout en Californie afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la formation de l'ozone. Dès le milieu des années 1970, apparaît le premier modèle qui servira à l'élaboration des premières stratégies de réduction : le modèle EKMA (Empirical Kinetic Modelling Approach). Mais il existe bien d'autres types de modèles :

#### *I.1.8 - I.1.1 - Le modèle de boîte*

Il s'agit du modèle le plus simple. La région modélisée est représentée par une boîte, pouvant atteindre plusieurs centaines de kilomètres carrés. Ce volume est limité à la base par le sol et au sommet par la limite de la zone de mélange. Seule la hauteur de la couche de mélange varie au cours de la journée, les gaz sont ainsi plus ou moins dilués.

Les polluants primaires sont émis par les différentes sources comprises dans la région étudiée, le mélange gazeux se fait instantanément et uniformément. La concentration des polluants étant spatialement homogène, elle dépendra du bilan des entrées /sorties sous l'effet du vent, de la vitesse d'émissions des sources, de la vitesse de variation de la hauteur de la couche de mélange, de la vitesse des échanges au sommet du volume et de toutes les réactions chimiques

Du fait de leur relative simplicité, ces modèles ne peuvent prédire au mieux que la variation temporelle de la concentration (régionale ou locale) moyenne de chaque espèce.

Ils ne peuvent être employés que dans le cas de sources d'émission multiples, distribuées de façon homogène sur la région et ne donnent qu'une réponse globale. De plus, les conditions météorologiques doivent être relativement simples et surtout homogènes sur toute la région afin de respecter les hypothèses émises sur les concentrations.

Ces modèles permettent d'étudier l'influence de certains paramètres d'entrée et ce uniquement dans leur domaine de validité. En aucun cas ils ne peuvent être utilisés pour définir des stratégies de contrôle. [Seinfeld J.H., 1988]

#### *I.1.9 - I.1.2 - Le modèle de trajectoire:*

Appelés aussi "modèles lagrangiens", ils décrivent le transport et les transformations des polluants à partir d'un système de coordonnées mobiles. Une colonne d'air est définie, limitée à sa base par le sol et au sommet

par la limite de la couche de mélange qui varie au cours de la journée. A partir d'une région préalablement définie, la colonne se déplace sous l'influence des vents dominants, passant au-dessus des différentes sources d'émissions qui injectent leurs polluants dans la colonne. Seules les réactions chimiques sont simulées dans la colonne. Les modules chimiques peuvent être très importants, car les temps de calcul consommés pour le transport des polluants est très faible. Néanmoins, ils supposent des conditions météorologiques et des reliefs très simples, seuls des vents idéalisés permettent ce genre de simulation. Les hypothèses faites lors de la conception de ces modèles limitent leurs utilisations:

- une grosse source ponctuelle sera instantanément diluée,
- si la colonne passe à côté de ce gros émetteur, il ne sera pas pris en compte,
- une accélération du vent en altitude sera négligée [Ghim Y.S. et al. 1988].

Le fait de supposer la colonne homogène, conduit à surestimer les concentrations des polluants et à mal simuler leur localisation. En conclusion, ces modèles ne peuvent être utilisés sur des régions au relief accidenté, où l'on sait qu'il y a des vents non constants en altitude ou subissant des forçages.

### ***1.1.10 - 1.1.3 - Les modèles de grille***

Ils sont aussi appelés "modèles eulériens" ou plus simplement "modèles 3D". Ces modèles décrivent les caractéristiques dynamiques de l'atmosphère à partir d'un système de coordonnées cartésiennes. La région modélisée, est délimitée à sa base par le sol, au sommet par la hauteur de la couche de mélange ou par un niveau qui lui est supérieur, et sur les cotés par les bords de la région étudiée. L'espace ainsi délimité est ensuite découpé en cellules. Horizontalement, la taille des cellules peut aller du kilomètre à la centaine de kilomètres selon l'étendue de la région à étudier. Généralement, on définit la coordonnée verticale, appelée  $\sigma$ , en fonction de la pression [Nickerson E.G 1986]. Cette coordonnée n'est pas linéaire, les basses couches sont souvent plus fines que les couches en altitude.

$$\sigma = \frac{(P - P_T)}{(P_S - P_T)}$$

- P : Pression atmosphérique à l'altitude considérée
- $P_T$  : Pression atmosphérique au niveau de la zone d'inversion
- $P_S$  : Pression atmosphérique au niveau du sol

Le nombre de ces niveaux verticaux gouverne la finesse des processus météorologiques pris en compte. Globalement, les météorologistes travaillant à l'échelle régionale, souhaitaient avoir le maximum de niveaux verticaux pour bien prendre en compte la structure de l'atmosphère. Compte tenu des temps de calcul de leur modèle, ils pouvaient envisager de prendre en compte une voire deux espèces chimiques. Les chimistes quant à eux souhaitaient avoir le maximum d'espèces pour bien décrire la formation de l'ozone et auraient volontiers gardé un voire deux niveaux verticaux.

Or seuls des modèles capables de prendre en compte finement la physique de l'atmosphère et de gérer de nombreuses réactions chimiques sont à même de donner une idée de ce qu'il se passe à l'échelle d'une région. Pour y parvenir, il fallait que les physiciens de l'atmosphère et les chimistes développent conjointement un modèle, en faisant les sacrifices (nb. d'espèces et niveaux verticaux) nécessaires à l'obtention d'un modèle opérationnel.

## **I.2 - Le contexte IFP**

En 1989, le Ministère de l'Environnement avait chargé l'IFP de coordonner des recherches en vue de développer un modèle informatique 3D permettant de simuler la formation de l'ozone à l'échelle régionale. Cette idée de fédérer les activités de modélisation couvait depuis quelques années en France, car lorsque j'étais en thèse, nous nous étions rapprochés de l'équipe du Pr. Rosset qui dirigeait le LAMP de Clermont Ferrand et qui développait un modèle régional de circulation atmosphérique. Ils avaient notamment un modèle de formation de nuages dans lequel nous aurions souhaité incorporer notre modèle de formation des aérosols acides. Malheureusement cela n'avait pu se faire car les aérosols issus de la nucléation restaient trop petits. Il manquait probablement un mécanisme permettant d'incorporer de fines particules, issues de l'érosion des sols ou du péttillement des océans. .

En Europe il n'existait pas encore de chambre de simulation ou chambre à smog, pour valider les modèles chimiques, et de nombreuses équipes travaillaient sur la dégradation de tel ou tel hydrocarbure dans des réacteurs. L'IFP s'était déjà associé avec le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) de l'Université Paris VII, dirigé alors par le Pr. Toupance et participait au financement de travaux de cinétique chimique réalisé au CNRS à Orléans sous la direction du Pr. G. Lebras, à l'Université de Wuppertal, équipe du Pr. K.H. Becker et à l'Université d'Oxford, sous la direction du Pr. R. Wayne.

L'IFP souhaitait développer un modèle 3D capable de simuler l'évolution de la qualité de l'air sur un domaine grand comme la région parisienne. De tels modèles étaient commercialisés aux Etats-Unis, UAM, mais c'étaient des boîtes noires dans les quelles nous ne pouvions rien modifier. Afin d'optimiser les temps de calcul, de nombreuses hypothèses simplificatrices avaient été faites, sans qu'il soit possible d'en vérifier la validité. Nous n'étions pas du tout sûrs que ces hypothèses, liées à la concentration relative de certaines espèces chimiques soient encore valides pour simuler la région parisienne.

De plus le cahier des charges initial pour ce modèle 3D était extrêmement ambitieux : il s'agissait ni plus ni moins de pouvoir prédire la concentration de l'ozone à partir de la composition fine du carburant. L'IFP voulait pouvoir quantifier l'influence de la formulation des carburants sur la formation de l'ozone troposphérique et de définir des normes d'émissions plus pertinentes. Au jour d'aujourd'hui, malgré tous les progrès qui ont été faits dans la compréhension des mécanismes, dans les capacités de calculs des ordinateurs, aucune équipe au monde n'est capable de relever ce défi. Néanmoins cet objectif inaccessible a permis de beaucoup mieux comprendre les phénomènes. En effet, au lieu d'acheter un modèle tout fait, nous avons entièrement écrit un code 3D en validant chaque hypothèse et en maîtrisant son domaine de validité. Ce code s'appelait AZUR

## **II - AZUR**

L'IFP et le LISA se sont associés à EDF (Electricité de France) qui avait déjà développé un modèle décrivant la physique de l'atmosphère à l'échelle régionale. Les trois organismes ont développé conjointement le logiciel A<sub>3</sub>UR, plus connu sous le nom d'AZUR. A partir de 1996, AZUR a été distribué par la société Aria Technologies.

AZUR est un modèle photochimique Eulérien 3D décrivant l'évolution de la qualité de l'air à l'échelle d'une région. Il a été conçu pour permettre la simulation d'épisodes de pollution par l'ozone dans des zones urbaines et périurbaines.

AZUR calcule l'évolution de la concentration des espèces gazeuses émises dans l'atmosphère par les sources fixes et les sources mobiles, en résolvant les équations différentielles régissant la transformation et le transport des espèces chimiques. Il prend en compte la variation des conditions météorologiques (ensoleillement, pression, température, humidité), la vitesse et la direction du vent et les phénomènes de diffusion turbulente en fonction de la stabilité de l'air. AZUR est constitué d'un ensemble modulaire de logiciels dédiés à des tâches spécifiques (figure 13).

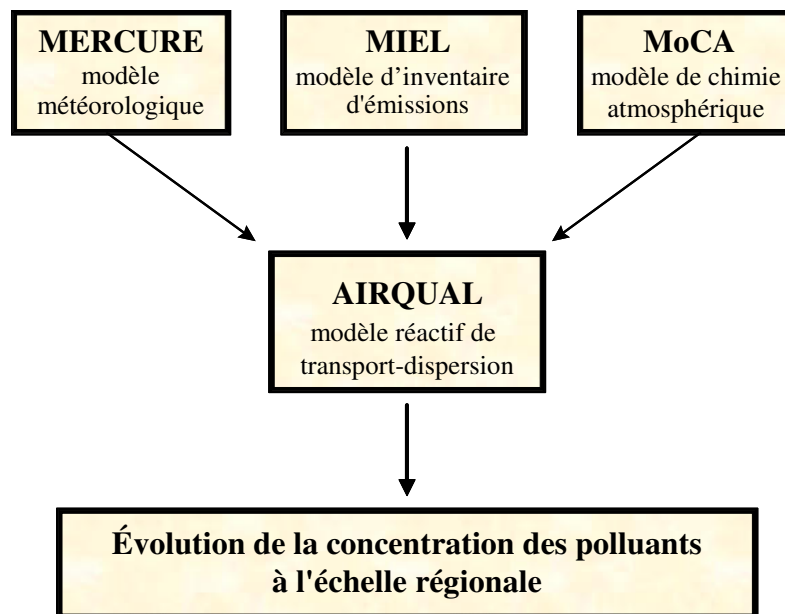


Figure 13 : Structure modulaire du logiciel AZUR

## II.1 - Le modèle météorologique

Le calcul des données météorologiques était réalisé par le logiciel MERCURE [Buty et al, 1988]. Dans la version "recherche" de la suite AZUR, par contre la version commerciale [Jaecker-Voirol et al 2001] était proposée avec le logiciel MINERVE [EDF-DER]. MINERVE se contente d'interpoler des données existantes et de les ajuster, alors que MERCURE réalise le calcul complet des champs de vent et de la turbulence. Cela dit n'importe quel modèle calculant des champs de vent et la diffusion turbulente pouvait être utilisé, après l'écriture d'une interface.

- Les simulations sur la région Parisienne ont pour la plupart été réalisées avec MERCURE,
- Sur la région Lyonnaise, la météorologie a été simulée avec MINERVE et SAIMM [SAI, 1995], le module météorologique de UAM [SAI, 2000]
- Lors de la campagne ESCOMPTE, grande campagne de mesures associant des moyens aéroportés, la météorologie a été calculée par le modèle RAMS [Pielke et al. 1992], et [Cotton et al. 2003], par la société Numtech.

Quelque soit le modèle utilisé, il aura besoin d'assimiler les données d'observation. En effet, il est nécessaire d'assurer une conformité entre les champs simulés et les champs observés. Ces mesures peuvent être issues d'observation de stations au sol, de pylônes, de radiosondages ou d'un sodar, ou les résultats de modèles numériques de prévision météorologiques tels que:

- ARPEGE modèle développé par Météo France fournissant deux fois par jour des prévisions avec une résolution de 20 km sur la France et de 250 km aux antipodes
- ALADIN (Aire Limitée, Adaptation Dynamique, développement Inter-National) : modèle de prévision numérique à petite échelle dont les résultats peuvent être demandés à Météo France
- ECMWF : *European Center for Medium Range Weather Forecast* ou CEPMMT : Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme, Reading, GB qui peut fournir des profils verticaux.

Ils permettent de disposer sur toute la France et l'Europe, selon la résolution du modèle, des profils verticaux de pression, de température, de teneur en vapeur d'eau, des composantes du vent et géo potentiel.

Tous ces modèles météorologiques fournissent à AIRQUAL, (le module résolvant le transport et la transformation des polluants), un champ de vent, la température, l'humidité relative et les coefficients de diffusion turbulente sur l'ensemble du maillage 3D.

## II.2 - Le modèle d'inventaire d'émissions

**MIEL** est un modèle d'inventaire d'émissions décrivant les flux de polluants provenant du transport automobiles et des activités domestiques ou industrielles. Ce modèle comprend un inventaire des sources mobiles basé sur des comptages de véhicules sur les routes associés à des informations globales sur les flux de transport déduites de données statistiques sur la population. Il utilise des facteurs d'émissions spécifiques correspondant aux flottes de véhicules et à des conditions de conduites réalistes.

## II.3 - Le module chimique

**MoCA** est un modèle photochimique en phase gazeuse décrivant la chimie de l'ozone, des NO<sub>x</sub>, et des composés hydrocarbonés. Ce mécanisme, avec initialement 83 espèces et 191 réactions, correspond à un mécanisme réduit bien adapté à des conditions variées de qualité de l'air (allant de conditions en sites urbains à celles en sites ruraux). Pour des raisons de commodité d'interprétation, l'identité des hydrocarbures primaires est conservée. Les différentes étapes qui ont conduit au développement de ce module chimique seront exposées par la suite.

## II.4 - Le modèle de chimie – transport - diffusion

Le modèle AIRQUAL de chimie – transport - diffusion résout le système d'équations différentielles décrivant le transport turbulent d'espèces chimiquement réactives (équation de conservation).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (v \cdot c_i) = \nabla \cdot (K \cdot \nabla c_i) + C_i + E_i - D_i \quad 1 \leq i \leq nsp$$

nsp : est le nombre d'espèces chimiques,

c<sub>i</sub> : la concentration de l'espèce i, v : le vecteur vent local,

K : le tenseur des diffusivités turbulentes (matrice diagonale 3x3),

C<sub>i</sub> : la production de l'espèce i par réactions chimiques,

E<sub>i</sub> : l'apport de l'espèce i par les flux d'émissions,

D<sub>i</sub> : le dépôt des espèces au sol.

## II.5 - Discrétisation

Le système d'équations est intégré numériquement par une méthode de discrétisation en espace et en temps. La discrétisation en espace est de type volumes finis. Elle est écrite de façon à résoudre les équations sur des maillages non structurés tel que celui présenté figure 14. Une application spéciale (appelé mailleur), développée pour PC, sous Système d'Informations Géographiques MAPINFO, permet de définir très facilement, à l'aide du clavier et de la souris, le maillage désiré. Une fois ce maillage dessiné, l'application génère automatiquement les données nécessaires à sa description dans AIRQUAL.

La direction verticale jouant un rôle particulier lié aux effets de la gravité et du sol, les couches basses de l'atmosphère doivent être décrites avec une grande précision. Pour cette raison, dans la direction verticale, la dimension des mailles Δz, est constante par niveau mais varie d'une couche à l'autre. Les niveaux les plus fins sont proches du sol et plus l'on s'élève au-dessus du sol plus le maillage se relâche. Δz est donc fonction de l'altitude.

La stabilité des équations chimiques de Moca étant beaucoup plus contraignante (système très raide), l'intégration de la chimie se fait de façon découplée avec des pas de temps Δt<sub>c</sub> en général beaucoup plus petits que les pas de temps transport - diffusion Δt<sub>ad</sub>.

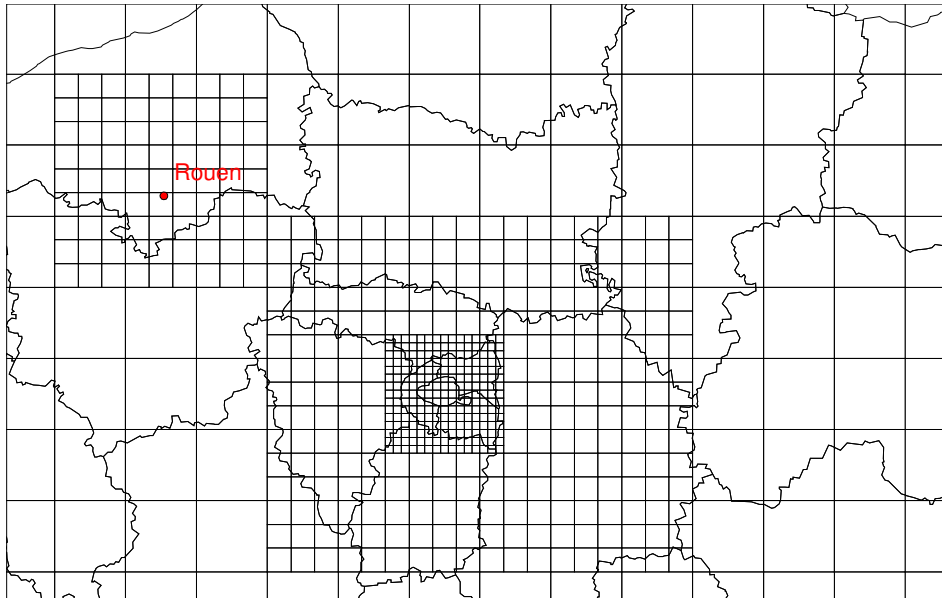


Figure 14 : Exemple de maillage centré sur la région parisienne, utilisé pour intégrer des équations de transport- diffusion

## II.6 - Résolution du système

Le système d'équations est résolu numériquement en séparant les différents opérateurs transport, dispersion, chimie, émissions et dépôts. L'accroissement total  $\Delta C$  de la concentration d'une espèce pendant un pas de temps  $\Delta t$  est approché par la somme des accroissements dus aux divers phénomènes :

$$\Delta C_{\text{total}} = \Delta C_{\text{transp.}} + \Delta C_{\text{diffus.}} + \Delta C_{\text{chim.}} + \Delta C_{\text{émiss.}} + \Delta C_{\text{dépôt}}$$

$\Delta C_{\text{chim}}$  est lui même intégré avec une série de pas de temps  $\Delta t_c$  dont la somme est égal à  $\Delta t$ . Les autres accroissements sont intégrés avec une série de pas de temps  $\Delta t_{\text{ad}}$  dont la somme est aussi égale à  $\Delta t$ .

## III - LA MODÉLISATION DE LA CHIMIE DE L'ATMOSPÈRE

Au sein du groupe "Modélisation de la qualité de l'air", j'étais plus spécialement chargée des aspects "chimie de l'atmosphère". Mais tous les travaux qui sont exposés dans ce chapitre ont été réalisés en commun avec B. Aumont, I. Bey et G. Toupance du LISA. B. Aumont effectuait sa thèse dans les locaux de l'IFP, sous la direction du Pr. Toupance. I. Bey a, elle aussi, réalisé en partie sa thèse à l'IFP.

### III.1 - La formation de l'ozone

La figure 15 montre le mécanisme de production de l'ozone dans des conditions normales.

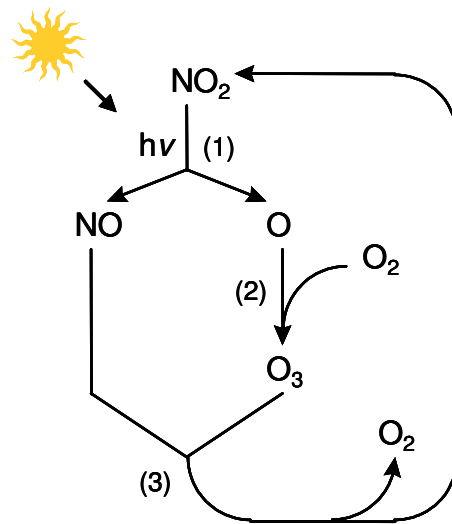


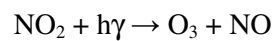
Figure 15 : Le cycle de production d’ozone troposphérique

La présence du soleil est nécessaire pour qu’il y ait formation d’O<sub>3</sub>:

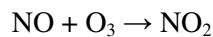
(1) - La lumière du soleil dissocie NO<sub>2</sub> pour donner NO et un atome d’oxygène O.

(2) - Celui –ci ne peut rester isolé dans l’atmosphère et il se combine instantanément avec une molécule d’oxygène et forme O<sub>3</sub> .

Les réactions 1 et 2 peuvent se résumer en :



(3) - D’autre part NO réagit avec O<sub>3</sub> pour redonner NO<sub>2</sub>



NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub> forment un cycle dont le seul objectif est de rester en équilibre.

En l’absence d’autre source d’O<sub>3</sub> dans l’atmosphère, l’évolution de sa concentration sera régit par l’équation :

$$\frac{d\text{O}_3}{dt} = J [\text{NO}_2] - k [\text{NO}][\text{O}_3] \quad \text{Eq. 1}$$

Avec J: la constante cinétique photolytique de la dissociation de NO<sub>2</sub>

k : la constante cinétique de la réaction NO + O<sub>3</sub>

Le cycle étant à l’équilibre :  $d\text{O}_3/dt \approx 0$  , d’où :

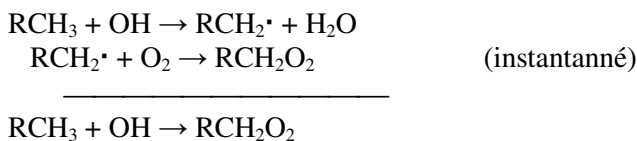
$$[\text{O}_3] = \frac{J [\text{NO}_2]}{k [\text{NO}]} \quad \text{Eq. 2}$$

Or cette équation ne permet pas d’expliquer les pics de concentration enregistrés autour des grandes agglomérations pendant la période estivale. Il y a donc, dans l’atmosphère des espèces qui déstabilisent ce cycle en équilibre.

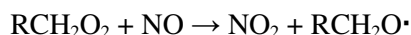
Ce sont les hydrocarbures qui viennent perturber ce cycle (figure 16). Les hydrocarbures sont émis en grande partie par l’activité humaine mais aussi, et dans des proportions non négligeables par la végétation.

En effet, la plupart des molécules odorantes sont des hydrocarbures : Ex : les forêts de pins sentent l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène, des molécules très réactives vis à vis de la formation de l'ozone.

Les hydrocarbures réagissent avec le radical OH, présent dans l'atmosphère dès qu'il y a de la lumière et/ou avec  $\text{NO}_3$  la nuit, et génèrent en présence d'oxygène un radical peroxyde de structure type  $\text{RO}_2$ .

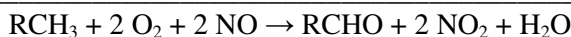
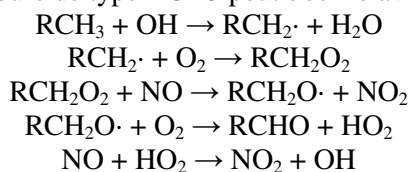


Ce radical  $\text{RCH}_2\text{O}_2$  réagit avec NO pour former  $\text{NO}_2$ ,

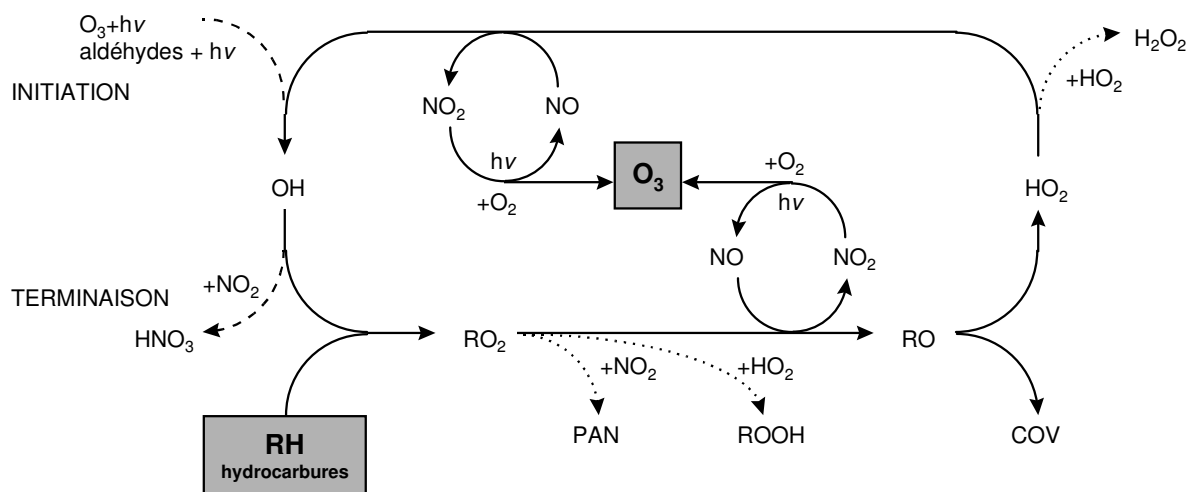


Mais cette fois – ci la transformation  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  se fait sans qu'il y ait consommation de  $\text{O}_3$ .

Le schéma de dégradation d'un hydrocarbure de type  $\text{RCH}_3$  peut s'écrire avec les réactions suivantes :



Chaque hydrocarbure lors de sa dégradation génère deux molécules de  $\text{NO}_2$ , sans consommer d' $\text{O}_3$ , sachant que l'hydrocarbure résiduel de type  $\text{RCHO}$  peut lui aussi se dégrader, on comprend mieux l'emballement de la formation de l'ozone. En fonction de sa taille et de sa structure, chaque hydrocarbure a la possibilité de former de nombreux radicaux de type  $\text{RCH}_2\text{O}_2$ . Plus la chaîne carbonée est longue, plus elle pourra se couper en petits morceaux et plus la molécule est fragile (ex : alcènes) plus elle cassera facilement. Les molécules les plus réactives vis à vis de la formation de l'ozone, ont des chaînes longues comportant des doubles liaisons.



Les réactions en pointillées n'interviennent que pour de faibles concentrations de NO (< 1 ppb).

Figure 16 : *Schéma simplifié des processus chimiques responsables de la formation d'ozone en milieu pollué urbain et péri-urbain (IFP, LISA).*

Les  $\text{NO}_x$  sont nécessaires à la formation de  $\text{O}_3$ , mais ils ne peuvent engendrer les pics de concentrations en l'absence d'hydrocarbures.



Dans les régions à fortes concentrations de NO<sub>x</sub>, typiquement les centres villes, le cycle NO<sub>2</sub> – O<sub>3</sub> – NO gouverne la chimie, l'ozone est titré par les NO<sub>x</sub> (Eq. 1). De plus, le piégeage de OH par NO<sub>2</sub> peut devenir important, les concentrations d'ozone sont faibles.

En milieu rural, loin de toute source d'émission, il y a des hydrocarbures (végétation et agriculture) mais très peu de NO<sub>x</sub>, les radicaux peroxy se recombinaient entre eux : La formation de O<sub>3</sub> est donc très faible

Par contre dans les régions intermédiaires, sous le panache d'une grande agglomération, ou même en banlieue, là où le tissu urbain est plus lâche mais où les émissions sont encore fortes, la chimie des hydrocarbures tourne à plein régime, favorisant la formation de O<sub>3</sub>. Si les conditions météorologiques sont réunies (absence de vent, fort ensoleillement) alors on enregistre des pointes d'ozone.

Selon la région où l'on se trouve, la formation de l'ozone n'est pas gouvernée par les mêmes mécanismes :

Dans les milieux riches en NO<sub>x</sub>, les réactions peroxy + NO sont majoritaires et les autres voies d'évolution peuvent être négligées et la description de la chimie peut être simplifiée.

Dans les milieux pauvres en NO<sub>x</sub>, les réactions peroxy + NO ne sont plus majoritaires et toutes les réactions de recombinaison des radicaux peroxy doivent être prises en compte rendant les mécanismes chimiques plus complexes avec de très nombreuses réactions.

Afin de bien comprendre les imbrications des différents mécanismes mis en jeu, il peut être nécessaire de tous les visualiser simultanément (cf. figure 17)

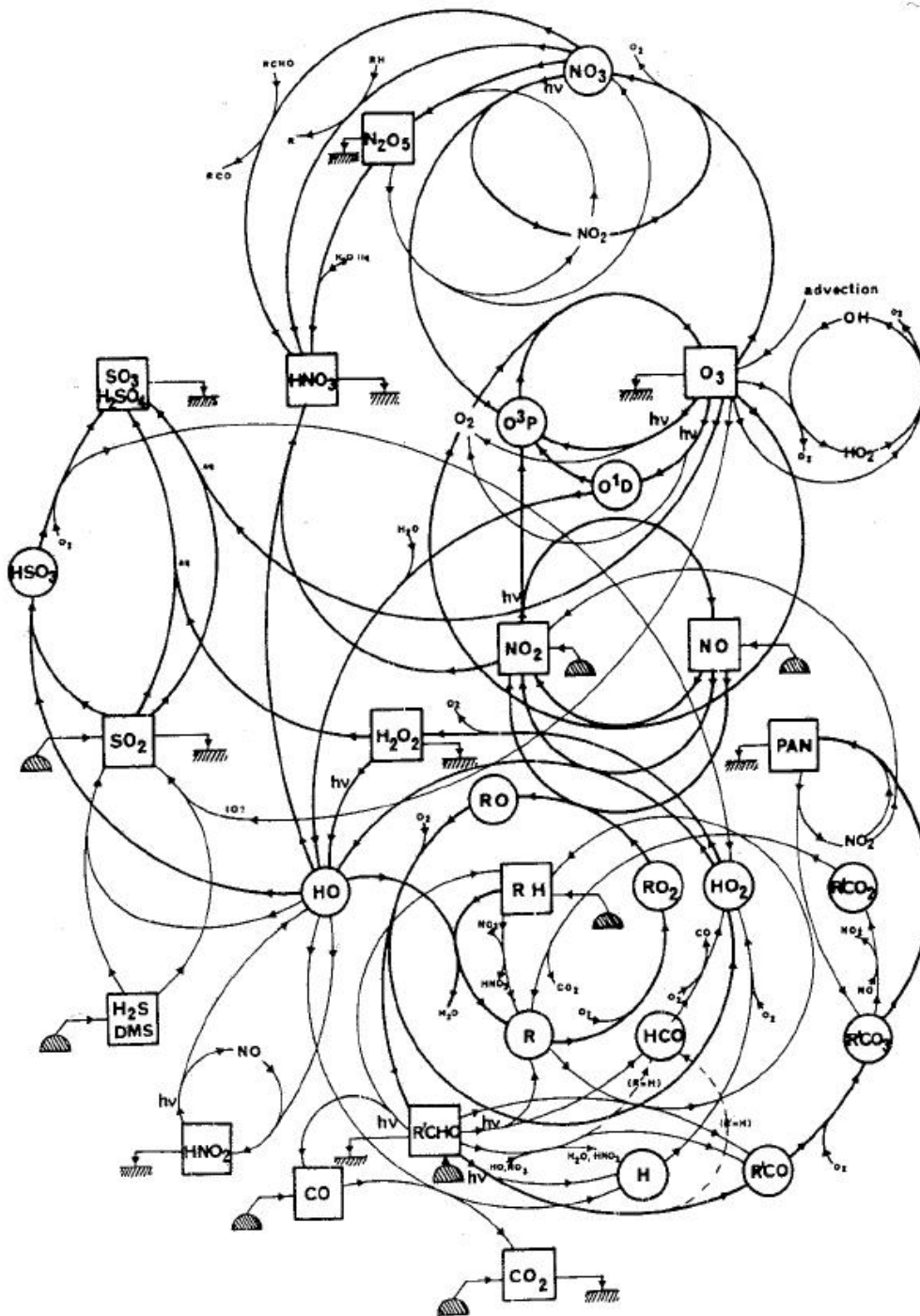


Figure 17 : Les principales voies de la chimie atmosphérique [Toupance, 1988]

Ce schéma, bien que très simplifié et ne prenant en compte que la dégradation d'un hydrocarbure modèle RH, illustre bien toute la complexité de la chimie de l'atmosphère. Seule la modélisation pouvait nous permettre de quantifier les relations entre les espèces et de mieux comprendre les évolutions observées.

### III.2 - Les modèles chimiques

Avant d'élaborer d'un nouveau module chimique, un point avait été fait sur les travaux des autres équipes. Tous les mécanismes chimiques en phase gazeuse, intervenant dans la formation de l'ozone, n'étaient pas encore totalement identifiés. La dépendance en température de certaines constantes cinétiques étaient encore mal connues [Baulch et al, 1980, 1982, 1984], [Atkinson et al. 1989], très peu de choses avaient été faites sur la chimie de nuit (chimie de  $\text{NO}_3$ ), [Russel et al, 1986], mais surtout les données de cinétiques concernant les radicaux peroxydes, espèces clé, étaient très rares. Le système  $\text{HC} + \text{OH}$  était, quant à lui, toujours en cours d'amélioration [Atkinson, 1989b].

Devant l'impossibilité d'écrire un mécanisme chimique explicite, la plupart des modèles chimiques existants étaient des modèles réduits selon des hypothèses, différentes d'un modèle à l'autre. Pour pouvoir utiliser ces modèles réduits à bon escient, il fallait connaître exactement leur domaine de validité, c'est à dire les concentrations moyennes des espèces prises en compte (milieux riches en NO<sub>x</sub> dans la plupart des cas), la plage de températures concernées, leur domaine d'application et les mécanismes de réduction utilisés. Toutes ces restrictions font qu'il n'existait pas de module chimique réduit universel.

### **III.2.1 - Principes de réduction**

Différentes techniques de réductions ont été mises au point par les cinéticiens. En ce qui concerne les problèmes atmosphériques, on distingue deux approches principales :

#### **a) Le regroupement moléculaire**

Le regroupement peut se faire en fonction du type des molécules selon leur réactivité chimique. Par exemple, il est courant de regrouper tous les alcanes (ou seulement les alcanes de longueur de chaîne supérieure au butane), sous un terme générique, lors de leur réaction avec le radical hydroxyle OH. On peut faire de même avec les alcènes, les aromatiques,.... Une distinction supplémentaire peut être faite selon que l'on utilise une espèce de remplacement fictive (Alcane) ou une espèce existant réellement (tous les alcanes de chaîne supérieure à 4 carbones sont assimilés à du butane).

#### **b) Le regroupement structurel**

Le regroupement est effectué en fonction de la structure des molécules et de leur réactivité. Les hydrocarbures sont découpés selon les fonctions chimiques qui les constituent, (liaisons simples, doubles, triples, fonctions alcool, acide ...). Le plus connu de ces modèles est le Carbon Bond.

#### **c) Comparaison des modèles**

Il existe de par le monde de nombreux modules de photochimie, dont certains ont été validés à partir de simulation en chambre à smog. Une chambre à smog est un gros réacteur chimique, dont les parois sont suffisamment transparentes pour que ce soit la lumière du soleil qui initie les réactions photolytiques. De telles chambres photolytiques n'existaient qu'aux Etats-Unis, la chambre de Valence en Espagne n'ayant été inaugurée qu'en 1995. Seules de petites parties des modèles avaient été validées dans ces chambres car à l'époque on n'étudiait que des mélanges très simples (un à deux hydrocarbures). Ce n'est qu'au cours des programmes Européen INFORMATEX et DIFUSO que des mélanges plus complexes tels que des gaz d'échappement de moteur à allumage commandé [Jaeger – Voirol 1998] et diesel [Jaeger-Voirol et al 2000] ont été testés dans la chambre à smog.

Pour pouvoir comparer ces modèles, ils ont été couplés à des logiciels de transport simplifié, des modèles de trajectoire : EKMA, aux Etats Unis [Leone 1984, Dodge 1989] et Harwell en Angleterre [Derwent 1990, Hough 1988] et les données d'entrée, compatibles avec leur domaine de validité, sont identiques pour tous les modèles.

Les modèles donnaient, en général, des réponses similaires pour la concentration de l'ozone ce qui était normal : les modèles avaient été calés pour donner le bon profil d'ozone et ils étaient testés dans des conditions de pollution assez fortes. Par contre les profils des PAN ou de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étaient beaucoup moins fiables, les valeurs variant du simple au double.

Ces résultats laissaient entendre que les modèles pouvaient être appliqués sans trop de problème pour simuler l'évolution de la pollution sur une journée en centre ville. Leur validité pour simuler un épisode de plusieurs jours sur la région parisienne, avec toute la gamme des concentrations de NO<sub>x</sub> et HC (du rural au centre ville) était beaucoup plus discutable.

Compte tenu de ces résultats et du manque d'information concernant les hypothèses gouvernant ces modèles, il a été décidé d'écrire un modèle réduit dans lequel la validité de chaque étape de réduction serait évaluée:

- Ce module chimique devait permettre de simuler l'évolution des polluants dans les centres villes mais aussi dans des atmosphères de type rural.
- Les épisodes pouvaient s'étendre sur plusieurs jours ce qui nécessitait une bonne prise en compte des PAN et de la chimie de nuit.
- De plus, il fallait pouvoir réaliser des études d'impact en faisant varier les concentrations des émissions et de l'environnement (concentrations de base et concentrations aux limites).

- Toute la chaîne carburant du raffinage à l'évolution des polluants devait pouvoir être prise en compte.

Ces différentes contraintes faisaient que le module chimique réduit devait comporter :

- Un grand nombre des COV primaires, compatibles avec ce qui était mesuré dans les gaz d'échappement des véhicules et dont l'identité était préservée,
- Une chimie fine au niveau des radicaux peroxy afin de pouvoir simuler tout type de concentrations.
- Des cinétiques valides sur une gamme de températures allant globalement de -10°C (la nuit à 2000 m) à 45°C.

### III.3 - Le module chimique MoCA

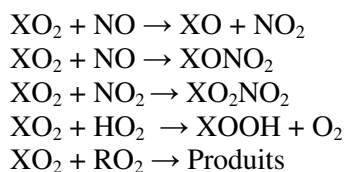
Dans un premier temps, un mécanisme de référence a été développé, comprenant un nombre limité d'espèces primaires représentatives, avec des données cinétiques et des mécanismes récents. Ce mécanisme a été utilisé pour tester différentes techniques de réduction et pour évaluer leur domaine de validité

#### III.3.1 - Le mécanisme de référence

Il décrivait la dégradation de douze HCs primaires choisis pour représenter les différents principaux processus chimiques susceptibles de se produire dans la basse troposphère continentale. Le mécanisme de référence, appelé MoCA-ref, comportait 174 espèces reliées par 657 réactions :

- Le système NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub>/HO<sub>x</sub> a été décrit de façon explicite, en raison du nombre limité d'espèces et de réactions impliquées
- Les alcanes : les principales voies de dégradation sont représentées en ne traitant que les alcanes jusqu'en C6. La prise en compte, d'alcanes plus longs n'aurait rien apporté de plus. Les alcanes retenus étaient donc le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane, le i-butane et le n-pentane.
- Les alcènes : nous avons choisi la même approche et retenu l'éthène, le propène, le 2-butène qui sont les composés les plus émis et le 2-méthyl-2-butène représentatif des alcènes bi substitués sur un côté de la double liaison.
- Les composés aromatiques : Pour ces composés, le problème était tout à fait différent puisque les mécanismes de dégradation n'étaient pas vraiment bien connus. Les espèces les plus documentées étaient le toluène et les xylènes qui sont également parmi plus émis par l'homme [Middleton et al, 1990] ; [Derwent et al., 1991]. Ainsi, seuls le toluène et le m-xylène ont été considérés dans ce mécanisme.

La dégradation des COV est initiée par la réaction COV+OH, les données cinétiques de [Atkinson 1989] ont été retenues. Les mêmes rapports ont également été employés pour calculer les probabilités d'attaque de OH sur les différents carbone de la chaîne. Pour les alcènes, seule l'addition de OH sur la double liaison est considérée. Les réactions photolytiques COV + hv sont dérivées des travaux de [Hough 1986]. Au niveau des radicaux peroxy, cinq modes de dégradations sont pris en compte :



La dégradation des 12 hydrocarbures retenus génère à elle seule la génération de 55 radicaux peroxy différents. L'écriture de la séquence RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> réclamerait notamment la prise en compte de 1540 réactions (n (n+1)/2 réactions). De plus malgré des progrès considérables, les cinétiques de ces réactions sont très incertaines : ils n'existe pratiquement pas d'information sur les réactions RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub>. Même au niveau du mécanisme explicite, il a donc fallu faire des approximations. Nous avons introduit des compteurs pour les 4 classes de radicaux en fonction du degré de ramification de la molécule :

$$\begin{aligned} \text{R1O}_2 &= \sum \text{RO}_2 \text{ primaires} \\ \text{R2O}_2 &= \sum \text{RO}_2 \text{ secondaires} \\ \text{R3O}_2 &= \sum \text{RO}_2 \text{ tertiaires} \end{aligned}$$

$$RCO_3 = \sum RCO_3 \text{ acyles}$$

On a distingué les radicaux alkyl peroxy  $RO_2$  des radicaux acyl peroxy  $RCO_3$  car les cinétiques de réactions étaient différentes (cf. tableau 1).

Réactions	k (cm <sup>3</sup> .molécule <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
RO <sub>2</sub> +NO	4.2x10 <sup>-12</sup> exp(180/T)	(a)
RO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>	4.1x10 <sup>-13</sup> exp(790/T)	(b)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3.7x10 <sup>-13</sup>	(b)
R1O <sub>2</sub> +R1O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1.0x10 <sup>-13</sup>	(a)
R2O <sub>2</sub> +R2O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	1.0x10 <sup>-15</sup>	(a)
R3O <sub>2</sub> +R3O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	2.0x10 <sup>-17</sup>	(a)
RCO <sub>3</sub> +NO	2.0x10 <sup>-11</sup>	(b)
RCO <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub>	4.3x10 <sup>-13</sup> exp(1040/T)	(b)
RCO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	R: C<2 R:C≥2 : k= k <sub>∞</sub> =1.2x10 <sup>-11</sup> (T/300) <sup>-0.9</sup>	(c) (c)
RCO <sub>3</sub> +RCO <sub>3</sub>	1.6x10 <sup>-11</sup>	(a)

(\*) R1O<sub>2</sub>, R2O<sub>2</sub>, R3O<sub>2</sub> sont respectivement des radicaux primaires, secondaires et tertiaires

(a) : [Atkinson 1990]. (b) : [Lightfoot et al. 1992] (c) [Atkinson 1992]

Tableau 1 Constantes cinétiques des réactions des radicaux peroxy

Pour les alcènes, nous avons en plus pris en compte leur ozonolyse (alcène + O<sub>3</sub>) parmi leur mode de dégradation. Pour les deux composés aromatiques, il n'existait pas de mécanisme explicite. Nous avons pris les cinétiques les plus récentes [Carter 1990]

A titre d'exemple la dégradation du butane est donnée dans le tableau 2 :

Réactions k=A(T) <sup>n</sup> exp(-E/T) (molécules, cm, s)	A	n	E	notes
OH+NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> =>0.148 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +0.852 CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (-O <sub>2</sub> )	1.51E-17	2	-190	(a) (b)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +NO=>a NO <sub>2</sub> + a CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + b CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup>	4.2E-12	0	-180	(e) (c) (k)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =>0.75 HCHO+0.25 CH <sub>3</sub> OH+0.5 HO <sub>2</sub> + 0.5 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.25 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 0.25 CH <sub>3</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	3.8E-14	0	0	(d) (j)
HO <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =>CH <sub>3</sub> CH(OOH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	4.1E-13	0	-790	(e)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +R1O <sub>2</sub> =>0.6 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.2 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 0.2 CH <sub>3</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	2.0E-14	0	0	(d) (f)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =>1.2 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.4 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 0.4 CH <sub>3</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	5.0E-16	0	0	(d) (f)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +R2O <sub>2</sub> =>0.6 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.2 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + 0.2 CH <sub>3</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	1.0E-15	0	0	(d) (f)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +R3O <sub>2</sub> =>0.8 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.2 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+O <sub>2</sub> )	2.9E-16	0	0	(d) (f)
CH <sub>3</sub> CH(O <sub>2</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +RCO <sub>3</sub> =>0.8 CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +0.2 CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+O <sub>2</sub> )	2.5E-13	0	0	(d) (f)
CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +O <sub>2</sub> =>HO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> C(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.8E-14	0	260	(m)
CH <sub>3</sub> CH(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =>CH <sub>3</sub> CHO+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (-O <sub>2</sub> )	2.7E14	0	7400	(m)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NO=>aNO <sub>2</sub> +a C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+b C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> <sup>#</sup>	4.2E-12	0	-180	(c) (e) (l)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =>0.75 HCHO+0.25 CH <sub>3</sub> OH+0.5 HO <sub>2</sub> +0.5 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+ 0.25 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO +0.25 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	3.8E-13	0	0	(d) (j)
HO <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OOH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	4.1E-13	0	-790	(e)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R1O <sub>2</sub> =>0.6 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO+0.2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	1.0E-13	0	0	(d) (f)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =>1.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+0.4 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO+ 0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	5.0E-14	0	0	(d) (f)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R2O <sub>2</sub> =>0.6 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO+0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	2.0E-14	0	0	(d) (f)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R3O <sub>2</sub> =>0.8 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO (+O <sub>2</sub> )	2.9E-15	0	0	(d) (f)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +RCO <sub>3</sub> =>0.8 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+0.2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO (+O <sub>2</sub> )	2.5E-12	0	0	(d) (f)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> =>C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO+HO <sub>2</sub>	3.7E-14	0	460	(m)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> O=>CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (-O <sub>2</sub> )	1.3E11	0	4130	(m)
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NO=>CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> (-O <sub>2</sub> )	4.2E-12	0	-180	(g) (h) (j)
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =>0.75 HCHO+0.25 CH <sub>3</sub> OH+HO <sub>2</sub> + 0.75 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+ 0.25 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	3.8E-13	0	0	(d) (h)
HO <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> => CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	4.1E-13	0	-790	(e)
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R1O <sub>2</sub> =>0.6 HO <sub>2</sub> +0.8 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+ 0.2 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	1.0E-13	0	0	(d) (f) (h)
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =>1.2 HO <sub>2</sub> + 1.6 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+ 0.4 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	5.0E-14	0	0	(d) (f) (h)
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R2O <sub>2</sub> =>0.6 HO <sub>2</sub> +0.8 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+ 0.2 CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>#</sup> (+O <sub>2</sub> )	2.0E-14	0	0	(d) (f) (h)
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R3O <sub>2</sub> =>CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO+0.8 HO <sub>2</sub> (+O <sub>2</sub> )	2.9E-15	0	0	(d) (f) (h)

CH2(OH)CH2CH2CH2O2+RCO3=>CH2(OH)CH2CH2CHO+0.8 HO2 (+O2)	2.5E-12	0	0	(d) (f) (h)
C2H5O2+NO=>CH3CHO+HO2+NO2 (-O2)	4.2E-12	0	-180	(e) (i)
C2H5O2+CH3O2=>0.75 HCHO+0.25 CH3OH+0.75 CH3CHO+HO2+ 0.25 C2H5OH (+O2)	3.8E-13	0	0	(d) (i) (j)
C2H5O2+HO2=>CH3CH2OOH (+O2)	4.1E-13	0	-790	(e)
C2H5O2+C2H5O2=>1.2 HO2+0.4 C2H5OH+1.6 CH3CHO (+O2)	5.0E-14	0	0	(d) (f) (i)
C2H5O2+R1O2=>0.6 HO2+0.2 C2H5OH+0.8 CH3CHO (+O2)	1.0E-13	0	0	(d) (f) (i)
C2H5O2+R2O2=>0.6 HO2+0.2 C2H5OH+0.8 CH3CHO (+O2)	2.0E-14	0	0	(d) (f) (i)
C2H5O2+R3O2=>0.8 HO2+CH3CHO (+O2)	2.9E-15	0	0	(d) (f) (i)
C2H5O2+RCO3=>0.8 HO2+CH3CHO (+O2)	2.5E-12	0	0	(d) (f) (i)

(#)

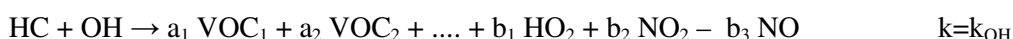
*Espèce dont La dégradation n'est pas prise en compte dans MoCA-ref, (a) Constante cinétique [Atkinson 1990]. (b) Coefficient stoechiométrique d'après [Atkinson 1987]. (c) Coefficients a and b estimés d'après [Carter et Atkinson 1989]. Dépendant de T et P. (d) Constante cinétique et coefficients stoechiométriques d'après Madronich et Calvert (1990). (e) cf. texte et table X. (f) R1O2, R2O2, R3O2 and RCO3 représentent respectivement la concentration totale des radicaux peroxy alkyles et peroxy acyles primaires, secondaires et tertiaires. (g) Formation des nitrates négligée. (h) Le radical alkoxy formé subissent une isomérisation 1\_5 conduisant à HO2 et un carbonyle. (i) C2H5O réagit juste avec O2 et génère HO2 and CH3CHO. (j) CH3O réagit juste avec O2 et génère HO2 et HCHO (k) a=0.916, b=0.084 à T=300K et pression atmosphérique. (l) a=0.967, b=0.033 à T=300K et pression atmosphérique. (m) Basée sur les relations structure – réactivité [Atkinson 1990]*

Tableau 2: La dégradation du butane dans le mécanisme MoCA\_ref

Ce mécanisme de référence présente de nombreuses limites. A titre d'exemple, nous avons négligé la chimie des alkyl nitrates (RONO2), des hydroperoxydes (ROOH) et des acides organiques (RC(O)OH). Cette chimie peut être négligée tant que l'on ne dépasse pas des simulations de 12h environ, car ces composés peuvent être considérés comme stables. De même la chimie de nuit (NO3) n'est pas prise en compte. Mais ce mécanisme n'avait pas vocation à être un mécanisme opérationnel, mais seulement un mécanisme de référence pour examiner l'impact de différentes méthodes de réduction.

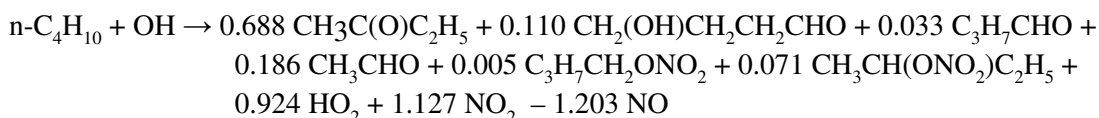
### III.3.2 - Validation de l'hypothèse "fort NOx"

Dans les environnements urbains, où les concentrations de NOx sont élevées, la principale voie de réaction des radicaux peroxy est peroxy + NO, les autres réactions peroxy+peroxy et peroxy + HO2 peuvent être négligées. Selon [Sillman et al, 1990], il suffirait que la concentration de NOx soit supérieure à ~ 4ppp. Cette approximation avait été couramment utilisée dans le passé [Atkinson et al, 1982]. Sous cette approximation, la dégradation d'un HC primaire s'écrira :



Il est à noter que les rapports de branchement et les coefficients stoechiométriques dépendent de la température et de la pression.

La dégradation du butane s'écrira alors sous la forme d'une équation globale (à 300K et pression atmosphérique) :



Les coefficients stoechiométriques pourront varier en fonction de la température. En utilisant cette approximation le mécanisme réactionnel serait réduit à 111 espèces et 210 réactions. Toutefois nous avons pu montrer que cette hypothèse introduisait un biais trop important pour l'étude des milieux ruraux (NOx ~ 0.2 à 10 ppb). Dès que la concentration de NO devenait inférieure à 2 ppb ou encore NOx < 5 ppb (O3 = 30 ppb, angle zénithal de 45°), l'erreur engendrée par cette réduction devenait supérieure à 2% pour [O3], 50% pour [HO2], 90% pour [NOx].

### III.3.3 - Validation du concept d'opérateur chimique

Pour pouvoir simuler des atmosphères de type rural avec des concentrations de NOx pouvant être de l'ordre de quelques ppb, nous devons prendre en compte les réactions peroxy + HO2 et dans une moindre mesure peroxy + peroxy. Nous avons vu précédemment qu'il n'était pas réaliste de les prendre en compte de

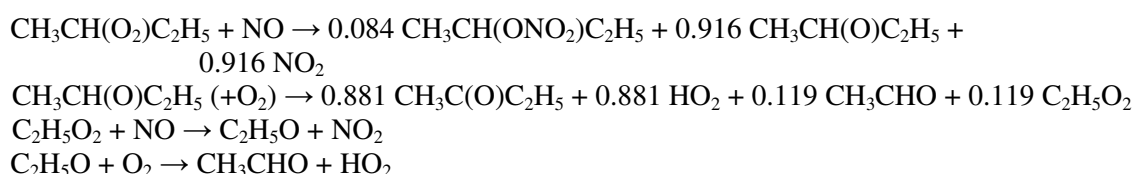
façon explicite. [Carter 1990] a proposé une méthode condensée de les représenter par un jeu d'espèces "modèles" appelées "opérateurs" et notées <opérateurs>.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'absence de données cinétiques spécifiques, nous avait conduit à attribuer une constante cinétique à une réaction quelque soit la nature du radical alkyl peroxy impliqué. Nous avons de nombreuses séquences réactionnelles identiques se distinguant juste par la nature du peroxy.

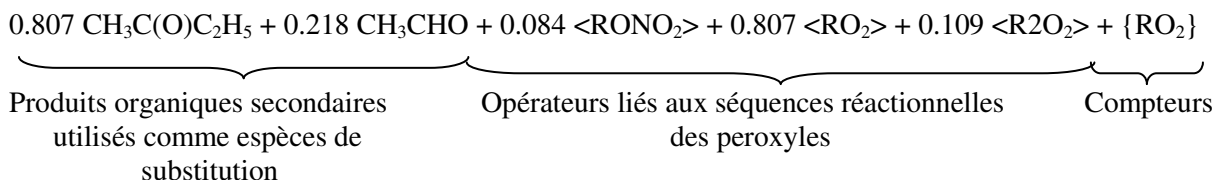
Toutes les réactions  $RO_2 + NO \rightarrow$  produits avaient la même constante cinétique quelque soit  $RO_2$ . Il était donc naturel de vouloir regrouper toutes ces réactions. La réactivité de chaque radical peroxy a été décomposé sous un nombre d'espèces modèles de même réactivité : les opérateurs. Ces opérateurs ne permettent pas de conserver la nature du peroxy ni des produits qui sont formés. Pour simplifier ces opérateurs remplace une séquence réactionnelle complète, par exemple :

- <RONO<sub>2</sub>> correspond à la perte de NO<sub>x</sub> et à la formation d'un nitrate organique
- <RO<sub>2</sub>> remplace la conversion de NO en NO<sub>2</sub> avec la production de HO<sub>2</sub>
- <R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>> correspond à la conversion NO en NO<sub>2</sub> avec la formation d'un radical peroxy de deuxième génération

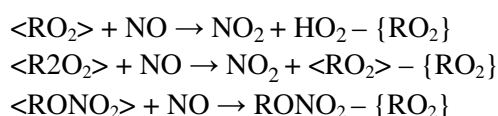
Par exemple si l'on prend le radical 2-butyl - peroxy formé lors de la dégradation de n-butane. Dans des conditions de fortes concentrations de NO<sub>x</sub>, il réagit avec NO (à T= 300K et à pression atmosphérique) comme ceci (cf tableau 1):



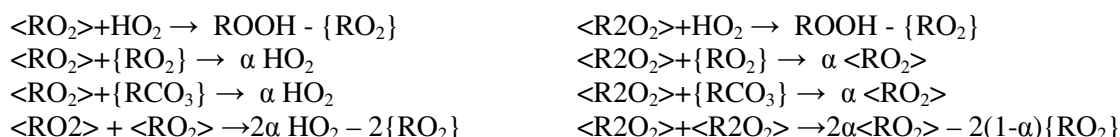
Le radical 2-butyl-peroxy et ses séquences réactionnelles seront remplacés en utilisant les opérateurs par :



avec :



La contribution des réactions peroxy + peroxy et peroxy + HO<sub>2</sub> peut alors être traitée avec les opérateurs grâce aux réactions suivantes :



Avec  $\{RO_2\}$  et  $\{RCO_3\}$  la concentration totale des radicaux alkyl peroxyes et acyl peroxyes respectivement  $\sum RO_2$  et  $\sum RCO_3$

ROOH représente la formation un hydroperoxyde organique.

$\alpha$  représente le rapport d'embranchement conduisant aux radicaux alcoxyes de la réaction de peroxy + peroxy et donc à HO<sub>2</sub> ou <RO<sub>2</sub>> selon la structure des radicaux peroxyes.

L'utilisation de ces opérateurs présentait deux approximations majeures [Carter 1990]:

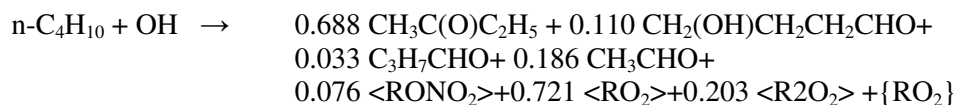
- les produits organiques formés lors des réactions de peroxy + peroxy sont représentés par ceux générés par les réactions de  $RO_2+NO$
- les hydroperoxydes organiques formés lors des réactions peroxy+ $HO_2$  sont représentés par les produits organiques formés par les réactions  $RO_2+NO$  plus l'espèce  $ROOH$ .

Le traitement séquentiel de la génération des radicaux peroxy a été préservé, alors que Carter [Carter 1990] ne faisait pas cette distinction. Lorsque les peroxy sont issus de générations successives, leur traitement simultané entraîne une surestimation de la conversion  $NO - NO_2$ , une sous-estimation de la formation des hydroperoxydes organiques et une mauvaise estimation de la production d' $HO_2$ .

Toutefois ce traitement nécessitait l'introduction nouveaux opérateurs. En effet, pour trois générations successives peroxy, il faut introduire l'opérateur  $\langle R_3O_2 \rangle$  ainsi que la réaction suivante :



En utilisant cette méthode, la dégradation du butane s'écrira sous la forme :



En utilisant la notion d'opérateurs, le module chimique a été réduit à 311 réactions et 128 espèces. Le mécanisme s'appellera MoCA\_Red. La comparaison de MoCA-Ref et MoCA\_Red2, a montré qu'il n'y avait pas de différence entre les deux mécanismes, tant que la concentration de NO restait supérieure à 200 ppt. En acceptant une erreur de 10% la concentration de NO pouvait baisser jusqu'à 50 ppt ce qui permettait de simuler tous les milieux de la basse troposphère continentale

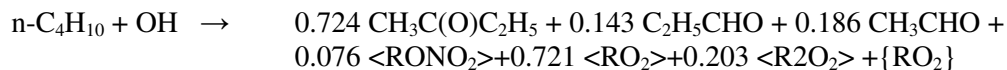
### III.3.4 - Le regroupement des COV secondaires

La plupart des produits issus de la dégradation des hydrocarbures sont des aldéhydes et des cétones. Ils peuvent réagir avec OH ou par la photolyse et former des radicaux peroxyacyle  $RCO_3$ . Ces radicaux peuvent réagir à la fois avec NO et  $NO_2$  formant les PANs (peroxyacyle nitrates). Leur évolution dépend du rapport  $NO/NO_2$  et donc il est impossible d'utiliser l'hypothèse "fort  $NO_x$ " ou les opérateurs pour décrire la dégradation des aldéhydes et des cétones. Un traitement explicite étant exclu compte tenu du nombre élevé de réactions et d'espèces impliquées, nous avons décidé d'utiliser la technique du regroupement moléculaire.

- Pour HCHO,  $CH_3CHO$ , et  $CH_2OHCHO$  la chimie a été gardée, alors que pour les aldéhydes de poids moléculaire supérieur,  $C_2H_5CHO$  était utilisé comme espèce de remplacement.
- Pour la famille de cétone, la chimie explicite a été conservée pour l'acétone, alors que la méthyle éthyle cétone (butanone) était choisie comme espèce de remplacement pour les cétones supérieures.

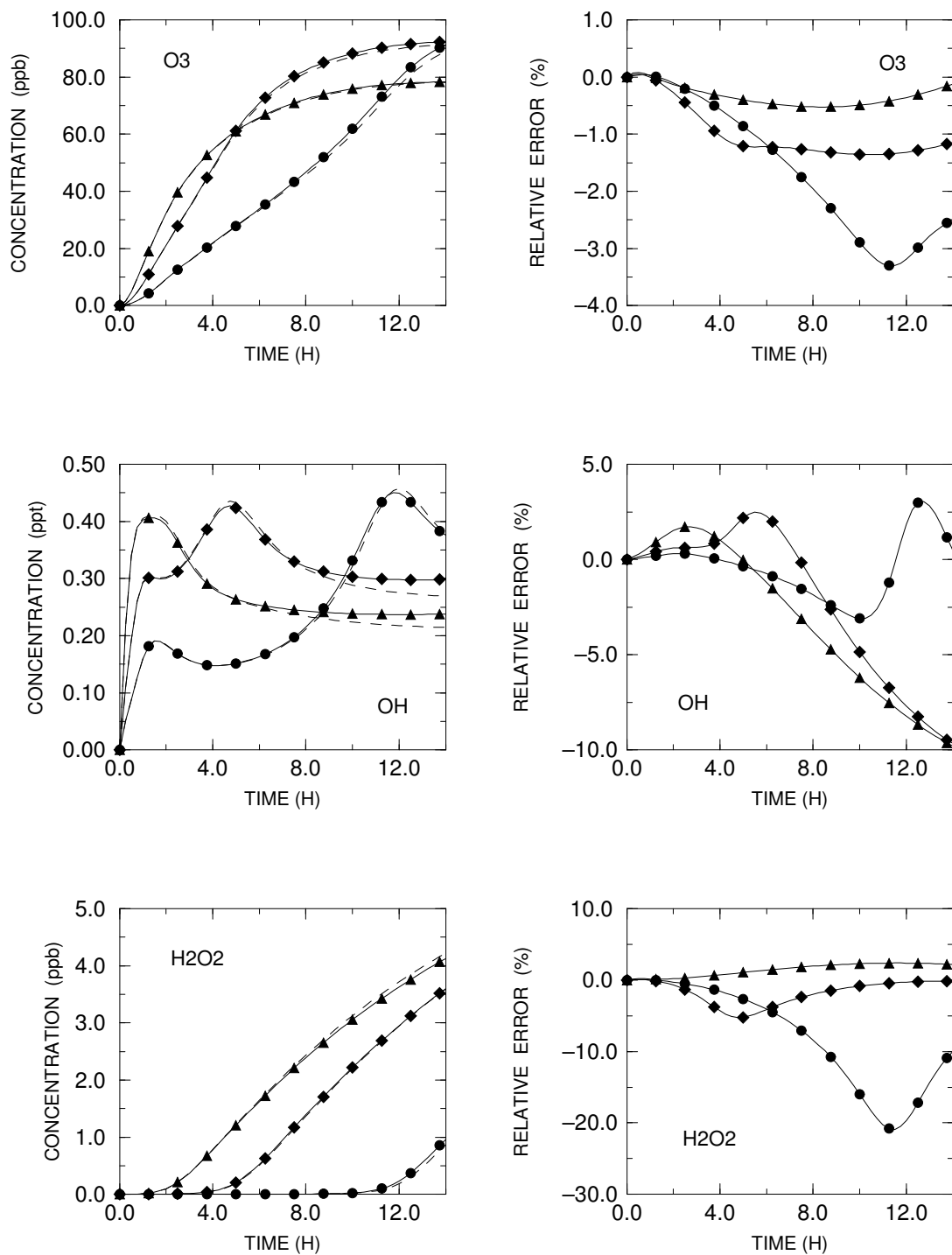
Les 19 COVs secondaire résultant de la dégradation des alcanes et des alcènes étaient représentés par ces 6 espèces.

Une fois appliquée au n-butane, sa dégradation s'écrit :



Cette dernière version du mécanisme chimique incluait 150 réactions et 71 espèces et était référencée sous le nom de MoCA-Red3.





**Figure 5** : Comparaison de MoCA-red3 (---) avec MoCA-ref (—) : Profils de concentration et erreur relative pour O<sub>3</sub>, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (●) : Scénario 1, (◆) : scénario 2, (▲) : scénario 3.

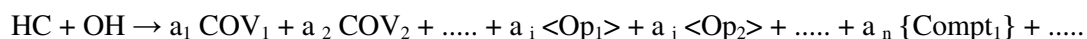
Le rapport COV/NO<sub>x</sub> étant très important vis à vis de la formation de l'ozone, 3 scénarios avaient été définis pour couvrir toutes conditions atmosphériques de la basse troposphère:

- Scénario 1 : COV/NO<sub>x</sub> = 5, [NO<sub>x</sub>] ≈ 20 ppb
- Scénario 2 : COV/NO<sub>x</sub> = 10, [NO<sub>x</sub>] ≈ 10 ppb
- Scénario 3 : COV/NO<sub>x</sub> = 20, [NO<sub>x</sub>] ≈ 5 ppb

### III.3.5 - Bilan des réductions

A partir d'un modèle de référence, limité mais prenant en compte les principales séquences réactionnelles, différentes hypothèses de réduction ont été testées et leur domaine de validité déterminé.

L'utilisation de ces opérateurs, associée au regroupement des composés finalement formés sous des espèces de remplacement, conduit à représenter la dégradation de chaque hydrocarbure par une réaction unique de type :

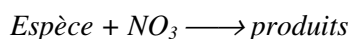


- $\text{COV}_x$  : Espèces de remplacement servant au regroupement des COV secondaires
- $\langle \text{Op}_x \rangle$  : Opérateurs liés aux séquences réactionnelles des radicaux peroxy
- $\{ \text{Compt}_x \}$  : Compteurs associés aux peroxydes organiques
- $a_x$  : Coefficients stoechiométriques variants en fonction de la température

L'approche entreprise a donc consisté à généraliser cette méthodologie à l'ensemble des hydrocarbures, de façon à systématiser l'écriture de ces réactions bilan pour les alcanes supérieurs et les autres molécules hydrocarbonées (alcènes, aromatiques, etc.). Chaque fois que nous voulions prendre en compte la dégradation d'un hydrocarbure particulier, il suffisait d'ajouter une réaction bilan, de fournir les coefficients stoechiométriques tabulés pour 4 températures 260 K, 280 K, 300K et 320K, ainsi que la cinétique de la réaction. Plus de détails sont fournis dans les travaux de [Aumont (1994)] et [Bey (1997)].

Par la suite, ce mécanisme chimique a continué à évoluer, et a été revu notamment pour réactualiser les constantes cinétiques des réactions chimiques ainsi que pour lui ajouter des séquences réactionnelles.

Une chimie de nuit simplifiée a été introduite sous la forme de réactions :



Les mécanismes de dégradation des principaux composés biogéniques ont été introduits. Le mécanisme de dégradation de l'isoprène a été réactualisé, ceux de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène ont été introduits. Ces ajouts et modifications sont basés sur les travaux de Bey (1997). En effet, il était essentiel de bien prendre en compte ces composés biogéniques compte tenu de leur fort taux d'émissions en fonction des saisons (il est négligeable en hiver où le couvert végétal est réduit aux seuls résineux).

Les mécanismes de dégradation du 1,3-butadiène, de l'éthyne, du 1-pentène et du 2-pentène ont été introduits. La dégradation de ces composés émis par les gaz d'échappement est basée, d'une part pour le 1-3 butadiène et l'éthyne sur le Master Chemical Mechanism (MCM) de Saunders *et al.* (1997).

En fin de compte le module chimique MoCA a été enrichi et comportait maintenant 157 espèces et 371 réactions et traitait la dégradation des alcanes jusqu'en  $\text{C}_{12}$ , c'est-à-dire que MoCA était capable de gérer chimiquement parlant tous les composés qui étaient mesurés dans les gaz d'échappement d'un véhicule.

Si cette démarche avait pu paraître fastidieuse et longue à certains, elle avait permis d'avoir une totale maîtrise de notre module chimique, et surtout d'avoir une très bonne connaissance de la chimie de l'atmosphère. Nous étions capables de "sentir" les phénomènes, ce qui deviendra fondamental lorsque la chimie sera couplée au transport.

### III.4 - Les évolutions de MoCA

Le module chimique devait être couplé dans AIRQUAL le logiciel de chimie transport de la suite AZUR. Il était prévu de simuler un domaine de 250x250 km, avec un maillage de 5x5km et ce sur 5 niveaux verticaux. AIRQUAL devait donc résoudre à **chaque pas de temps**, les équations de chimie - transport dans les **12500 mailles** du domaine. On comprend alors aisément, pourquoi il était absolument nécessaire de réduire au maximum les temps de calcul consacrés à la résolution du module chimique.

#### III.4.1 - Les réductions de temps calcul par des méthodes mathématiques

La première simulation de 12h en temps réelle, a pris plus de 3h de calcul sur le gros ordinateur Fujitsu. Ces temps de calculs prohibitifs ne permettraient pas de réaliser des études d'impact et condamnaient de fait le programme. L'analyse des temps de calcul a permis de constater qu'AIRQUAL passait 90% de son temps dans la résolution de la chimie.

Pour diminuer les temps de calcul, la première idée qui vient à l'esprit est de diminuer le nombre d'équations différentielles à résoudre.

Nous utilisons pour gérer les équations chimiques un clone du logiciel CHEMKIN [Kee et al 1980 qui n'était pas vraiment adapté à la gestion de la qualité de l'air. Il avait besoin de données thermiques difficile à fournir pour MoCA, il ne pouvait pas prendre en compte des équations non équilibrées, il voulait que les bilans "carbone" soient respectés, il ne connaissait pas les réactions photolytiques, etc ..... Une nouvelle version a été écrite pour les principales sous-routines du programme en les adaptant aux spécificités de MoCA. Ce programme s'appelait ATKIN (Atmospheric Kinetic) [Aumont et al 1995]. Seul le solveur "LSODE" avait été conservé intact. Le logiciel s'articulait de la façon suivante :

- un pré processeur : l'interpréteur, qui transcrit le mécanisme chimique dans un langage utilisable par d'autres logiciels
- différents modules de gestion des entrées/sorties, permettant de réaliser l'habillage du module d'intégration.
- un module d'intégration LSODE construit sur un algorithme de GEAR (méthode d'Euler implicite à pas variable), méthode très précise, mais aussi très coûteuse en temps de calcul au démarrage

Compte tenu des réductions déjà réalisées, et sachant qu'il existait certaines techniques mathématiques pour la résolution des systèmes différentiels, un rapprochement avec la division Math Appliqués a été décidé. Notre interlocutrice était Mme Benjelloun – Dabaghi, qui correspondait parfaitement à la description du mathématicien donnée ci dessous :

"D'abord, le mathématicien, même appliqué, est souvent perçu dans l'industrie comme un alien ! Pour être utile à l'ingénieur, il doit faire des efforts pour se mettre dans sa peau, parler son langage et comprendre ses besoins... "[SMAI-MATAPLI n°68 avril 2002].

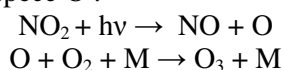
Afin de nous comprendre, j'ai suivi des cours de math sur l'intégration des systèmes différentiels pendant qu'elle se formait à la chimie.

Une fois les problèmes de compréhension réglés, différentes techniques de réduction des schémas cinétiques ont été testées:

#### a) Généralisation de l'hypothèse de quasi stationnarité

Les temps de calcul étaient directement liés au nombre d'espèces qui devaient être traitées par LSODE et au nombre d'itérations nécessaires à l'obtention de la solution recherchée (dépendant de la précision requise). On parle généralement de la raideur d'un système : plus la raideur est importante et plus les pas d'intégration sont petits donc nombreux. Dans notre cas, le système était raide : en début de simulation, les pas de temps initiaux d'intégration étaient de l'ordre de  $10^{-9}$  seconde.

Cette raideur extrême était générée par l'espèce O :



Nous avons supposé que  $d[\text{O}]/dt = 0$  et écrit  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$ , nous avons ainsi éliminé une espèce très raide.

Cette approche a été généralisée aux autres espèces.

Afin de diminuer le travail de LSODE, les espèces ont été réparties en trois catégories qui étaient traitées différemment:

- X : celles dont la concentration ne pouvait être obtenue qu'en résolvant un système d'équations différentielles (passage par LSODE obligatoire) :  $dX/dt = f_1(C_1, C_2, \dots, C_n)$
- Y: celles dont la concentration était calculée à partir d'une fonction non linéaire et donc qui étaient calculées en dehors de LSODE dans les différents modules de gestion des entrées/sorties:  $Y(t) = f_2(C_1, C_2, \dots, C_n)$
- Z : les produits finaux qui ne dépendent que de leur concentration initiale et des ajouts successifs à chaque pas de temps :  $Z(t) = C(t-\Delta t) + f_3(C_1, C_2, \dots, C_n) \times \Delta t$ . Ils seront eux aussi traités en dehors de LSODE.

Le système d'équations différentielles peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned} dX/dt &= f(X, Y) \\ dY/dt &= g(X, Y) \\ Z &= h(X, Y) \end{aligned}$$

Les espèces Y sont considérées comme étant à l'état quasi-stationnaire : c'est à dire que, localement, leur variation totale  $\Delta Y$  est petite devant la somme de leurs productions - disparitions.

En d'autres termes les espèces Y possèdent un indice de quasi-stationnarité tel que :

$$I_{qs} = \frac{P(Y) - D(Y)}{P(Y) + D(Y)} \leq \varepsilon$$

Où  $P(Y)$  est le taux de production de Y et  $D(Y)$  son taux de disparition, et  $\varepsilon$ , un réel "petit" devant 1. On notera que la valeur de cet indice est variable au cours du temps. Ceci revient à dire que pendant le pas de temps considéré, la concentration des espèces Y ne varient que très faiblement. On peut donc écrire :

$$dY/dt \approx 0$$

Le plus souvent, il est ainsi possible de trouver une fonction non linéaire telle que Y ne dépende plus que de X :

$$Y = g_2(X)$$

Le système d'équations différentielles s'écrit alors :

$$dX/dt = f(X, g_2(X)) = f_2(X)$$

$$Y = g_2(X)$$

$$Z = h(X, g_2(X)) = h_2(X)$$

Seules les espèces X sont traitées par le module d'intégration, et à chaque intervalle de temps, déterminé par l'utilisateur, la valeur des concentrations des espèces Y et Z sont calculées. Cette hypothèse peut être plus ou moins poussée selon la valeur de  $\varepsilon$  ou que l'on choisit de l'appliquer de façon générale sur tout le pas de temps ou uniquement localement. Les mathématiques permettaient d'aller très loin, avec des notions de trajectoires qui servaient à estimer certaines espèces, voire certaines phases du mécanisme. Mais en tant que chimistes nous souhaitions conserver l'identité des composés chimiques, et les pré et post processeurs utilisés pour décoder les résultats mathématiques limitaient fortement les gains en temps de calcul.

### ***b) Tests de différents solveurs***

On trouvait dans la littérature des comparaisons de logiciels d'intégration [Sandu et al 1997]. Une fois encore, la même démarche a été suivie que lors de la réduction de la chimie, à savoir construire un cas de référence avec LSODE qui était le plus puissant et le plus précis des solveurs et comparer les autres programmes en terme de temps de calcul, mais surtout de précision à ce cas de référence.

Tous les logiciels qui étaient fournis avec la suite CHEMKIN [Hindmarsh 1983] ont été testés: DASSL, LSODES qui utilisait le fait que la matrice était très creuse, DVODE qui gérait en même temps les équations algèbre - différentielles. Certes il y avait des gains de temps, mais la résolution implicite des équations différentielles était toujours trop coûteuse en temps.

Nous avons regardé ce qui pouvait être fait avec des méthodes explicites. Nous avons trouvé deux approches différentes et nous avons adapté les logiciels suivants :

- QSSA : [Hesstvedt et al 1978] qui pousse à l'extrême l'hypothèse de quasi stationnarité. Ce logiciel avait été utilisé par Emmanuel Buisson durant sa thèse.
- TWOSTEP [Verwer 1994, 1995, 1996] basé sur une méthode de Gauss Seidel et développé pour résoudre les problèmes de chimie atmosphérique.

Les logiciels étaient tout d'abord comparés sur la seule résolution de la chimie et ensuite avec la suite AIRQUAL sur un épisode d'un jour (1h à 23h) sur un maillage de 20 x 20 x 8 cellules. Les résultats suivants ont été obtenus sur une station de travail SPARC 20.

	<i>LSODE</i>	<i>QSSA</i>	<i>TWOSTEP</i>
<i>Chimie seule</i>	60s	24s	19s
<i>Chimie transport</i>	47h 27mn	3h 53 mn	52 mn 20s

Tableau 3 : Temps de calculs pour une simulation d'une journée (1h à 23h)

La suite AZUR pouvait tourner sur une station de travail, voire même sur un PC équipé de Linux. Certes, il était encore nécessaire de prévoir ses calculs dans la journée pour les lancer la nuit, lorsque l'on voulait simuler des épisodes de plusieurs jours, mais c'était faisable.

Pour la version, implantée sur Fujitsu, Ph. Quandalle avait trouvé et adapté le logiciel SMVGEAR [Jacobson et al, 1994,1995] qui était un solveur vectoriel, idéal pour résoudre la matrice en un temps record. AIRQUAL passait maintenant plus de temps à résoudre les équations de transport que dans la chimie.

A ce moment, les pouvoirs publics ont changé de regard sur les modèles photochimiques : d'autres modèles avaient vu le jour tel que CHIMERE. Il fallait pouvoir maintenant prédire les concentrations d'ozone d'un jour sur l'autre. Airparif devait disposer de tels outils et une version d'AZUR a été transférée chez eux. D'un logiciel de recherche, AIRQUAL allait devenir un logiciel commercial avec des interfaces utilisateurs et des modes opératoires. Les développements scientifiques se sont arrêtés en faveur de la customisation d'AIRQUAL et de la mise en oeuvre de version de plus en plus rapides. Notamment en chimie une nouvelle version de MoCA a vu le jour : mini MoCA. Elle ne prenait plus en compte les réactions  $RO_2 + RO_2$ , les hydrocarbures au delà du butane étaient regroupés en une espèce ALCANE4 afin de gagner du temps dans la résolution.

La suite AZUR nous échappera complètement et sera commercialisée par Aria Technologie. Les inventaires d'émissions suivront exactement le même chemin.

#### IV - LES INVENTAIRES D'ÉMISSIONS

Durant le développement de MoCA, nous avons cherché ce que nous pourrions utiliser comme données d'entrée dans notre modèle. Des contacts ont été pris avec Airparif, le réseau de mesures de l'Île de France. A cette époque, début des années 90, il n'y avait que quelques stations qui mesuraient les concentrations d'ozone, un peu plus pour les NOx. Tout le réseau de mesures était axé pollution de proximité, avec des mesures sur des sites de fort trafic (Place Victor Basch, Champs Elysées,...) mais surtout pollution liée aux combustions fixes avec des mesures de SO<sub>2</sub> et des mesures de fumées noires à profusion. En effet, tous les réseaux de mesures suivaient ces polluants, suite à l'épisode de Londres. Ph Lameloise, le directeur d'Airparif passait pour un fou lorsqu'il voulait mettre des capteurs en forêt de Rambouillet et en forêt de Fontainebleau.

Au niveau des inventaires d'émissions, il n'y avait rien ou si peu. Seul le Citepa avait réalisé un inventaire des émissions annuelles de CO, HC et NOx sur la France par département en fonction des grands types de sources (transport, résidentiel, industrie, .....). Il existait aussi une étude sur l'estimation de la pollution engendrée par le trafic routier, réalisée au CERPAR<sup>1</sup> par Mr Renaudot sous la direction du Pr. Toupance. L'objectif de cette étude était d'évaluer les émissions de polluants par type de véhicule, en fonction de sa vitesse et du kilométrage effectué.

Une conclusion s'imposait : nous étions en train de développer un super module chimique, capable de gérer des mélanges complexes (gaz d'échappement des véhicules, ...) et nous n'avions aucune donnée à lui fournir. Il fallait donc développer en parallèle un inventaire d'émissions. J'ai donc été chargée de mener à bien cette tâche en parallèle avec le développement de la chimie.

<sup>1</sup> CERPAR Centre d'Étude et de Recherche sur la Pollution Automobile

Les premières versions de l'inventaire d'émissions ont été un travail effectué en commun avec Mme Brigitte Martin, chef du projet qualité de l'air, Mr Jorg Janischewski et Mr Igor Savostianoff. Par la suite, Mr Sallès a rejoint l'équipe.

#### IV.1 - Contexte

Un inventaire d'émission permet d'identifier dans une région donnée un certain nombre de polluants et de faire un bilan quantitatif des flux émis sur des échelles de temps et d'espace en adéquation avec une éventuelle application de l'inventaire.

Pour la modélisation de la qualité de l'air, il était indispensable d'obtenir des informations sur la nature et la quantité des émissions de CO, COV et NO<sub>x</sub> ainsi que sur leur répartition spatio-temporelle. La plupart des inventaires effectués à l'échelle d'un pays sont établis sur des moyennes annuelles et ne peuvent pas directement être appliqués aux modèles de pollution urbaine. Lorsqu'on s'intéresse à la pollution photochimique à échelle régionale, typiquement sur des domaines de l'ordre de 100-500 km, les résolutions avoisinent 1-10 km en espace et quelques minutes à 1 heure en temps. Un inventaire d'émission, pour être cohérent, doit posséder des résolutions du même ordre : une résolution spatiale de 1 km x 1 km et au minimum une résolution temporelle horaire.

Ceci implique qu'il faut pouvoir tenir compte des variations horaires du trafic routier et pouvoir distinguer les grands axes de circulation des niveaux de fond. Un certain nombre d'inventaires existaient déjà dans le monde. Ils décrivaient souvent des émissions annuelles. En France, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) avait proposé en 1992 un inventaire annuel sur la Région Parisienne [Fontelle et al 1992]. On peut également citer POLLEN, le modèle de l'INRETS (Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité) [Alauzet et al 1989] ou encore le code américain MOBILE 4 [NTIS; EPA1989], largement utilisé même s'il utilisait des facteurs d'émission certainement peu représentatifs de conditions de circulation Européennes. Un travail important avait été réalisé en Europe par le Groupe CORINAIR sur l'estimation de facteurs d'émissions des sources fixes [Corinair 1989]. Ces inventaires étaient des inventaires annuels et quelques clés de répartition horaire ou spatiale pouvait être trouver dans EPS [SA, 1990] pour les Etats Unis

En ce qui concerne le trafic routier, il est clair que les niveaux d'émissions sont conditionnés par le nombre et le type de véhicules, leurs états, les modes d'utilisation (vitesse moyenne). Comme il n'est pas possible d'entrer les émissions de chaque véhicule, il est nécessaire de faire des approximations et d'utiliser des facteurs d'émissions qui correspondent à des valeurs moyennes d'émissions.

La validation de ce type d'inventaire est quasi impossible car les calculs représentent des valeurs moyennes sur des surfaces relativement étendues et donc généralement incompatibles avec les mesures effectuées en des points spécifiques. A ma connaissance, les seules possibilités de validation d'un inventaire d'émissions :

- Des recoupements tels que la comparaison des ventes de carburants en France avec l'estimation de la consommation de carburant. Cette méthode est loin d'être précise, mais elle permet de vérifier les ordres de grandeur, ce qui est déjà très important.
- Pour le trafic routier de faire une campagne de mesures dans un tunnel : on connaît les véhicules qui entrent dans le tunnel, leur vitesse et on mesure les polluants dans le tunnel à différentes hauteurs. Dans la plupart des études de ce type, les scientifiques sont toujours étonnés des différences qu'ils enregistrent.
- La campagne de validation à grande échelle. C'est une campagne de mesures pendant laquelle d'énormes moyens sont réunis : mesures au sol, mesures météorologiques, mesures aéroportées, etc.... Dans ce cas, c'est toute la chaîne modélisation "émissions, transport, chimie" qui est validée. Lorsque les simulations divergent des mesures, il est difficile de faire la part des choses.
- Les traceurs peuvent être utilisés pour valider les données d'émissions. Par exemple on sait que l'acétylène est principalement émis par le trafic routier, on peut donc l'utiliser comme marqueur.
- La comparaison des différents inventaires basés sur des méthodologies différentes peut aussi être un moyen de se rassurer.

Comme on le voit, la tâche n'était pas aisée mais il était impératif de se préoccuper des inventaires d'émissions dès le début sous peine de ne pas avoir de données d'entrée à fournir à notre modèle.

Le Citepa avait déjà un inventaire des émissions des sources fixes pour la région Parisienne [Fontelle et al 1992]. Certes il s'agissait des émissions annuelles, mais il avait le mérite d'exister et d'avoir été fait avec une

méthodologie qui faisait foi en Europe [Corinair 1989]. Nous nous sommes donc focalisés sur les émissions liées au trafic routier.

## IV.2 - L'inventaire des émissions du trafic routier en région parisienne

Cet inventaire devait être capable d'estimer les rejets de NO<sub>x</sub>, CO et COV à chaque heure en fonction du lieu. Globalement la résolution spatiale devait être de l'ordre du km<sup>2</sup>. Pour réaliser cet inventaire nous disposions :

- Des facteurs d'émissions de l'INRETS
- De quelques enquêtes sur les déplacements des Franciliens [DREIF]
- Quelques données de comptage de véhicules sur des grands axes avec parfois leur vitesse moyenne.

### IV.2.1 - Hypothèses de base

On suppose que les émissions d'un polluant donné en un point particulier du domaine sont proportionnelles à la densité du trafic en ce lieu, à la vitesse des véhicules, et à un facteur d'émission (qui dépend de la vitesse). Les facteurs d'émission, traités ultérieurement, sont ici supposés connus. L'effort de modélisation portera donc sur l'évaluation des densités et des vitesses moyennes et leurs évolutions dans le temps et dans l'espace. Les émissions au point M, à l'heure h, d'un polluant p par unité de surface et de temps sont calculées par la relation suivante :

$$E_p(M,h) = \Phi(M,h) \cdot V(M,h) \cdot F_p$$

$$E_p(M,h) = \text{masse de polluant p émis par heure en kg.h}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$$

$$\Phi(M,h) = \text{densité de véhicules en km}^{-2}$$

$$V(M,h) = \text{vitesse moyenne des véhicules en km.h}^{-1}$$

$$F_p = \text{facteur d'émission du polluant p en kg.km}^{-1}$$

En réalité M n'est pas un point au sens stricte du terme, mais il correspond à une surface sur laquelle E,  $\Phi$ , et V sont intégrés. Cette équation ne donne pas la valeur de l'émission instantanée mais une valeur moyenne pendant un temps  $\Delta h$ .

Le facteur  $F_p$  relatif à la quantité de polluant p émis sur une distance d'un kilomètre par un "pseudo véhicule" représentant la flotte ou une partie de la flotte circulant dans la région d'étude signifie que dans la zone où ce facteur est valide, "le véhicule" émettra ( $F_p \cdot V$ ) grammes de polluant p par heure si V est sa vitesse moyenne sur une heure donnée en km/h.

Les quantités horaires émises dans cette zone sont alors proportionnelles au nombre moyen  $\Phi$  de véhicules présents dans la zone pendant une heure.

Si  $\varphi(M,t)$  représente le débit instantané au temps t de véhicules passant en un point M, alors  $\Phi(M,h)$  le débit de véhicules à l'heure h en moyenne sur une heure au point M (auquel on attache une surface élémentaire  $\delta s$ ) est donné par:

$$\Phi(M, h) = \int_h^{h+1} \varphi(M, t) dt$$

C'est cette quantité mesurable sur les routes qui est généralement (et partiellement) disponible.

En rapportant  $\Phi(M,h)$  à la surface élémentaire  $\delta s$  ou encore à la surface  $\Delta S$  d'une cellule élémentaire du maillage, on peut définir une densité  $\Phi$  de véhicules présents dans la zone sur 1 heure:

$$\Phi(M, h) = \frac{1}{S} \varphi(M, h) \quad (3)$$

Avec  $S = \delta s$  ou  $S = \Delta S$  ....

Il faut souligner le fait que les deux paramètres  $\Phi$  et V que l'on cherche à calculer sont directement liés à la définition du facteur d'émission  $F_p$ .  $F_p$  est représentatif d'un type de conduite pour une classe de véhicule sur un type de route. La vitesse moyenne V et la densité de véhicules  $\Phi$  doivent s'apparenter à ce type de conduite et cette classe de véhicules. Par exemple, si l'on dispose de deux facteurs d'émission d'un polluant p, l'un relatif aux voitures particulières à essence  $F_p^{vp}$  et l'autre aux poids lourds  $F_p^{pl}$ , tous deux représentatifs d'une conduite sur autoroute. Les calculs d'émissions de p pour les deux classes de véhicules en un point M d'une autoroute, à l'heure h sont donnés par :

Pour les VP essence

$$E_p^{VP}(M,h) = \Phi^{VP}(M,h) \cdot V^{VP}(M,h) \cdot F_p^{VP}$$

Et pour les PL

$$E_p^{PL}(M,h) = \Phi^{PL}(M,h) \cdot V^{PL}(M,h) \cdot F_p^{PL}$$

Cela illustre une des difficultés de la modélisation puisqu'il est nécessaire d'estimer les densités et les vitesses de chaque catégorie de véhicules. Dans cet exemple, nous devons connaître la densité et la vitesse moyenne des VP essence, ainsi que celles des PL sur l'autoroute considérée alors que les comptages et les mesures de vitesses ne permettent absolument pas de distinguer les VP des PL.

De plus, la densité du trafic et la répartition des vitesses moyennes des véhicules ne sont généralement pas données en "tout lieu" de la région et à chaque heure de la journée. Il était donc indispensable d'extrapoler ces valeurs à partir du peu de données disponibles.

#### **IV.2.2 - Discrétisation du domaine**

En général, le choix d'un maillage dépend de la disponibilité des données et de la finesse de la résolution que l'on désire obtenir. Dans notre cas, compte tenu du manque de données, la finesse de la résolution n'était pas notre souci premier. Deux classes de discrétisation du domaine d'étude pouvaient être envisagées selon que l'on privilégie les données à l'échelle de la route ou celles provenant d'enquêtes réalisées sur des zones plus vastes.

##### **a) Discrétisation "administrative"**

Une certaine partie de l'information, comme les enquêtes de la DREIF [Dreif] ou l'inventaire du CITEPA [Fontelle et al 1992], était relative à des entités territoriales administratives (districts, départements...). La représentation des émissions par département était alors assez aisée puisque les données étaient directement disponibles. Par contre, la résolution du modèle aurait été trop grossière pour suivre l'évolution de la pollution photochimique.

##### **b) Discrétisation en maillage régulier**

Si l'on désire estimer les émissions plus finement, un maillage rectangulaire ou un maillage radial paraissent mieux adaptés. Lorsque l'on survole en avion des agglomérations Américaines, le maillage rectangulaire paraît évident car elles sont très étendues et déjà quadrillées par un réseau routier qui se coupe à angle droit. En Europe, par contre nous avons un centre ville de faible superficie mais à forte densité automobile et une zone périurbaine parfois très étendue. De plus, en région parisienne et dans les grands centres urbains en France, les véhicules convergent vers le centre, le matin, et retournent dans leur banlieue le soir. Pour ces situations, nous avons pensé qu'un maillage radial offrirait une meilleure résolution au centre de la région qu'en périphérie. Le centre à forte densité de trafic serait donc mieux décrit que la banlieue où le trafic était souvent plus réduit. La structure particulière du réseau routier principal des agglomérations européennes était aussi un argument en faveur d'un maillage radial. On peut en effet considérer schématiquement ce réseau comme étant constitué de routes radiales (qui s'éloignent du centre suivant un rayon) ou au contraire de rocades (routes circulaires autour du centre). La représentation explicite d'un tel réseau sera facilitée par une description en coordonnées polaires et un maillage radial.

##### **c) Le maillage choisi dans la 1<sup>ère</sup> version**

Le code étant plutôt destiné à être appliqué à des agglomérations de type "européen", une représentation radiale a été préférée; Le domaine est un disque de rayon donné, discrétisé en NC couronnes concentriques dont les épaisseurs sont soit constantes, soit croissantes en fonction de l'éloignement du centre de la ville. Chaque couronne est ensuite divisée en NS secteurs. Les NC x NS cellules ainsi obtenues représentent le domaine discrétisé. Les valeurs par défaut correspondent à 10 couronnes et 16 mailles par couronnes avec des épaisseurs des couronnes croissantes (1km, 2km, 3km,..., 10km) en fonction de la distance au centre. La finesse de représentation (NC, NS) et la variabilité des épaisseurs de couronne peuvent être choisies à chaque simulation.

#### **IV.2.3 - Traitement du réseau routier**



Les véhicules se répartissaient sur le réseau routier principal essentiellement constitué par les autoroutes et les routes nationales et le réseau secondaire qui sera traité ultérieurement. Compte tenu du nombre de véhicules circulant sur le réseau principal et notamment sur le "périphérique", il paraissait très important de traiter ce dernier de façon explicite. Cette distinction a été motivée par le fait qu'un grand axe de circulation est un "émetteur" de polluants plus "important" qu'une petite route départementale peu fréquentée.

Les voies à fort trafic ont été traitées individuellement en les intégrant une à une dans le code, en leur associant un débit et une vitesse moyenne. Le trafic n'étant pas forcément homogène sur tout le tracé de la voie, celle-ci pouvait être divisée en tronçons plus petits homogènes.

De même, il était intéressant de distinguer les différents types de voies:

- Autoroutes (A)
- Routes nationales (N)
- Routes départementales (D)

pour lesquelles les vitesses autorisées n'étaient pas les mêmes et les débits différents. La nature des véhicules pouvait elle aussi être adaptée.

A l'époque, les logiciels de trafic n'existaient pas encore, ils étaient en cours de développement. La gestion automatique des feux tricolores balbutiait. Chaque tronçon particulier a été caractérisé par des données issues de compilation de comptages (fournis sous la forme de gros bottins et de cartes papier) ou d'enquêtes (profils-types de répartition du trafic au cours d'une journée, "poids" de la zone sur le calcul des vitesses etc.). Par exemple, l'analyse du trafic aux portes de Paris [DREIF] montrait des différences de l'ordre de 20% à 9 heures entre les débits sur autoroutes et sur routes départementales. Sur ces dernières, c'étaient plutôt les feux tricolores ou les carrefours qui régulaient la vitesse.

De plus, pour chacun des tronçons route il est noté s'il est de type radial ou circulaire (rocales). Nous verrons dans la suite l'importance de cette distinction pour l'extrapolation des débits et des vitesses.

Chaque route a été divisée en tronçons sur lesquels densités et vitesses des véhicules étaient considérées comme constantes. La longueur des tronçons dépendait des données de comptages disponibles, mais une différence de plus de 15% entre deux comptages entraînait un changement de tronçon.

Toutes les routes dont les débits étaient supérieurs à 10000 véhicules par jour avaient été explicitement introduites dans le code. Le réseau principal comportait 59 voies, comprenant toutes les autoroutes, le boulevard périphérique et la plupart des routes nationales de la région.

Chacune des 59 routes avait été partitionnée en tronçons de caractéristiques (débits, vitesses) homogènes. Ce réseau représentait environ 13% du trafic à Paris, 26% dans la Petite Couronne et 30% dans la Grande Couronne.

#### ***IV.2.4 - Notion de zones***

A l'époque, nous ne disposions que de quelques données de comptage qui ne permettaient pas de prendre en compte toute la complexité du réseau routier. Afin de pallier cette difficulté, nous avons défini un certain nombre de zones caractéristiques. Ces zones étaient considérées comme homogènes du point de vue de la densité du trafic et des vitesses moyennes des véhicules, elles représentaient le réseau routier secondaire, ou, d'une manière plus générale, toutes les routes pour lesquelles on ne disposait pas de données spécifiques. Typiquement, les zones pouvaient être définies par les départements, ou encore, en fonction du degré d'urbanisation, par des couronnes concentriques comme par exemple:

- zone 1: Centre ville
- zone 2: Proche banlieue
- zone 3: Banlieue éloignée
- zone 4: Campagne

Pour représenter le trafic du réseau secondaire sur l'Île de France, trois zones concentriques ont été définies. Chacune d'elles était caractérisée par une densité moyenne de véhicules et une vitesse moyenne. Ces valeurs, calculées au pas de temps horaire, étaient basées sur des estimations faites essentiellement à partir d'enquêtes de population. Ces études permettaient de définir des bilans journaliers de flux de migrations des véhicules entre les unités territoriales ainsi que des longueurs et durées de trajet moyen.

Pour éviter des discontinuités à l'interface de deux zones, nous avons adopté une loi de mélange sur un intervalle de quelques kilomètres entre deux zones consécutives dans lesquelles les caractéristiques variaient linéairement de l'une à l'autre.

La gestion des zones pour la région parisienne est présentée figure 18

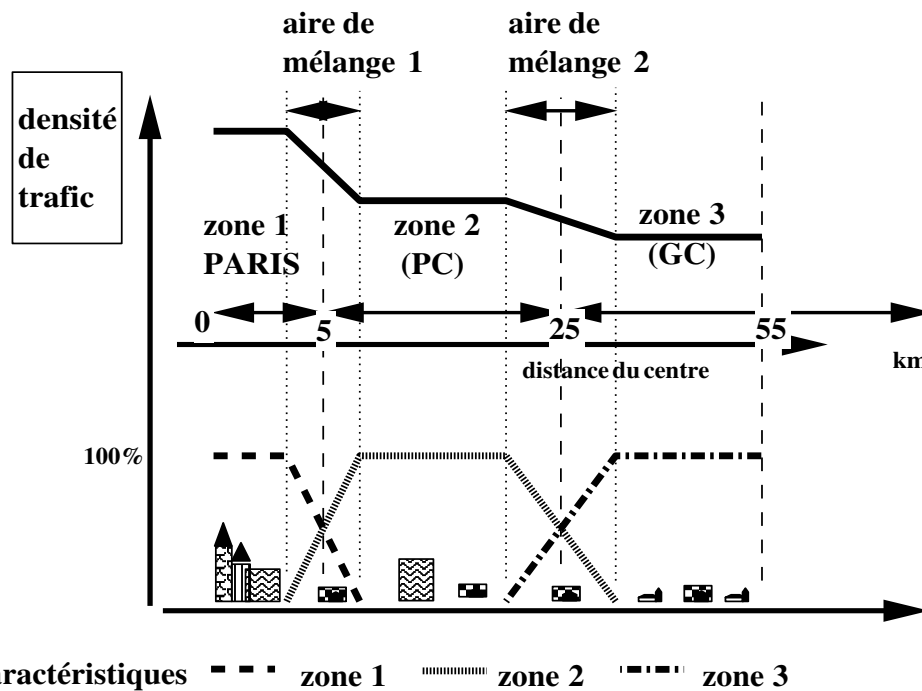


Figure 18 : Caractéristiques des zones et des lois de mélange interzones sur la Région Parisienne

Les valeurs globales de zone, de par leur nature, intégraient naturellement les débits spécifiques de chacune des routes du réseau, et en particulier de celles qui avaient été explicitées dans le traitement du réseau routier principal. Afin de ne pas comptabiliser deux fois ces caractéristiques, les débits calculés sur l'ensemble du réseau routier principal étaient retranchés de la zone où ils se trouvaient.

$$\Phi_{\text{zone}} = \Phi_{\text{global}} - \Phi_{\text{explicite}}$$

Dans le cas idéal où l'ensemble du réseau pourrait être explicité, les valeurs de zone seraient alors nulles ( $\Phi_{\text{explicite}} = \Phi_{\text{global}}$ ).

La représentativité de ce traitement global par zone dépend de la nature et la qualité des données utilisées, et la méthodologie choisie pour les évaluer. Toutefois il constitue une très grande source d'incertitude quant à la validité des émissions. A l'époque il constituait 87% du trafic à Paris, 74% en petite couronne et 70% en grande couronne. Même aujourd'hui où les inventaires d'émissions peuvent utiliser en entrée les modèles de trafic, où des caméras équipent de plus en plus les villes, le traitement du réseau secondaire reste une grande source d'incertitude. En effet, qui peut quantifier les trajets maison – école, maison – courses, la plupart des petits trajets (aujourd'hui le trajet moyen fait environ 3.5 km) effectués moteur froid donc dans des conditions d'émissions maximales ?

#### IV.2.5 - Clés de répartition temporelles et spatiales

Les débits de véhicules disponibles étaient soit des valeurs journalières moyennes, soit des données pour une heure précise, l'heure de pointe en général. Il en était de même pour les vitesses. De plus ces données n'étaient connues qu'en quelques points. Il était donc indispensable de concevoir une méthode pour les estimer en tout point du maillage et quelle que soit l'heure.

##### 1.1.11 -

##### a) Clés de répartition temporelles

Elles permettaient d'appliquer une variation horaire aux débits et aux vitesses moyennes en fonction du type de route ou de la zone concernée, en se basant sur des mesures disponibles :

- Débits : sur les routes principales il était plus facile de trouver des données de comptages qui nous ont permis d'extrapoler des profils horaires représentatifs des différents types de routes. Pour le

réseau secondaire, nous avons utilisé des données de la DREIF et notamment des enquêtes globales sur les migrations inter-zones. Lorsqu'il n'y avait pas d'information disponible, des profils définis pour les routes départementales étaient retenus.

- Vitesses : Nous avons utilisé un des rares avantages de la région parisienne en matière de circulation, à savoir que l'heure de pointe est étudiée et la vitesse moyenne était connue en de nombreux points. De même, nous disposons de nombreuses données sur le boulevard périphérique. Nous avons fait l'hypothèse, basée sur l'expérience, que plus le trafic était chargé, plus la circulation était ralentie. Nous avons admis que la vitesse moyenne des véhicules circulant sur une route donnée varie de manière inverse au débit. Cette hypothèse n'est valable que lorsque le débit des véhicules est inférieur à une valeur seuil de saturation. Au delà de ce seuil, la vitesse est pratiquement indépendante du trafic. Elle était alors fixée à une valeur maximale proche de la limite autorisée en fonction du type de route. Pour le réseau secondaire, l'analyse des données nous a permis de constater que les vitesses moyennes y sont plus ou moins constantes au cours de la journée. Cela est essentiellement dû aux nombreux ralentissements occasionnés par les feux tricolores, les carrefours, les stops ... [DREIF].

### *b) Clés de répartitions spatiales*

De même, la plupart des informations dont nous disposions étaient concentrées aux portes de Paris, alors que nous devions couvrir tout le domaine :

- Débits : la densité du trafic décroissait au fur et à mesure que l'on s'éloignait du centre du domaine, (Paris). La structure "en étoile" du réseau routier d'une agglomération comme Paris conduit obligatoirement à des concentrations de plus en plus denses lorsque les voies convergent vers le centre. Inversement, la circulation se fluidifie lorsqu'on s'éloigne de Paris, chaque usager ayant un nombre croissant de possibilités de bifurquer. Ce phénomène de goulot d'étranglement vers le centre et au contraire de "dispersion" vers la périphérie est traduit dans le modèle par une loi exponentielle :

$$\varphi(M,h)=\varphi(M_{ref},h).e^{-\alpha r}$$

Cette loi empirique signifie que le débit de véhicules  $\varphi(M,h)$  en un point M quelconque sur un tronçon à l'heure h décroît (ou croît selon le sens) exponentiellement en fonction de la distance  $r$  entre le point de référence  $M_{ref}$  et le point de calcul M. La représentation polaire et de la distinction entre les routes circulaires et radiales prenaient alors toute leur justification. La décroissance est ajustée par un terme empirique  $\alpha$ , obtenu par comparaison avec les décroissances radiales observées sur les cartes de comptages.  $\alpha$  est le "meilleur" coefficient pour ajuster les prédictions du calcul aux mesures. La qualité de la détermination de  $\alpha$  dépendait bien sûr des données disponibles pour l'évaluer.

- Vitesses : L'idée générale consistait à supposer que les vitesses avaient tendance à augmenter au fur et à mesure que l'on s'éloignait du centre. Cette croissance était plus lente, que ne l'était la décroissance de la densité des véhicules dans les mêmes conditions, puisque les vitesses sont peu affectées par des variations du nombre de voitures tant que l'on se situe dans des conditions de trafic normal. En d'autres termes, un paramètre "degré d'urbanisation" est défini dans le modèle pour évaluer les variations spatiales. Ce paramètre est supposé corrélé avec la notion de zone introduite précédemment qui partitionne également le domaine d'étude en fonction de l'éloignement du centre. Aussi, une variable de zone  $v_z$  a été choisie empiriquement puis introduite dans l'expression qui extrapolait les vitesses dans le temps :

$$V(M,h)=V(M,h_{ref}).P_v(h)^{1/v_z}$$

La variable de zone  $v_z$  était naturellement plus élevée en périphérie qu'au centre de façon à ce que les vitesses tendent à augmenter lorsque l'on s'éloignait du centre (car  $P_v(h) < 1, \forall h$ ).

Zone	Paris	Petite Couronne	Grande Couronne
vz	1	2	3

Tableau 4 : Valeurs du paramètre de zone vz pour l'application en Ile de France.

Comme on a pu le voir dans les deux paragraphes précédents, de très nombreuses approximations existaient sur la localisation en temps et en espace des véhicules. A l'époque, nous nous étions renseignés pour obtenir des données satellitaires qui auraient permis de compter les véhicules et donc de les localiser spatialement. Cela aurait aussi permis de les identifier et de faire la distinction entre les voitures et les poids lourds. La résolution dont nous avons besoin pour ce projet était trop fine et était réservée au domaine militaire.

Nous avons aussi pensé à des photos aériennes, mais les coûts étaient très importants et après renseignements auprès de la direction de l'aviation, nous savions que nous n'aurions pas les autorisations de vol.

#### ***IV.2.6 - Parc automobile***

Estimer la nature du parc roulant, était aussi un point clé. Les seules données disponibles étaient des comptages qui ne font pas la différence entre les véhicules. Le premier modèle distinguait trois types de véhicules : les voitures particulières, les poids lourds, les motos. Les motos de cylindrées supérieures à 50cm<sup>3</sup> représentaient environ 4% du parc [Argus 1992]

Les voitures particulières étaient subdivisées en deux catégories: les véhicules à essence et les véhicules diesel. Pour ces deux types aussi bien que pour les poids lourds, on prévoyait un pourcentage de véhicules équipés de pots catalytiques dont c'étaient les débuts (figure 19). Ce pourcentage pouvait être adapté afin de suivre les développements futurs et de simuler des scénarios d'évolution de la composition du parc. Le modèle tenait aussi compte du fait que la composition du parc pouvait varier au cours de la journée et en fonction du type de voies. A partir des sources "Composition du trafic" et "Trafic observé aux portes de Paris et sur le cordon A87" nous avons pu estimer le pourcentage des poids lourds sur les autoroutes, les routes nationales et les routes départementales (figure 20) et prendre en compte l'augmentation de trafic lié aux livraisons entre 4h et 8h du matin.

A l'époque il ne servait à rien d'introduire plus de finesse dans la prise en compte du parc roulant, car nous ne disposions pas de facteurs d'émissions adaptés.

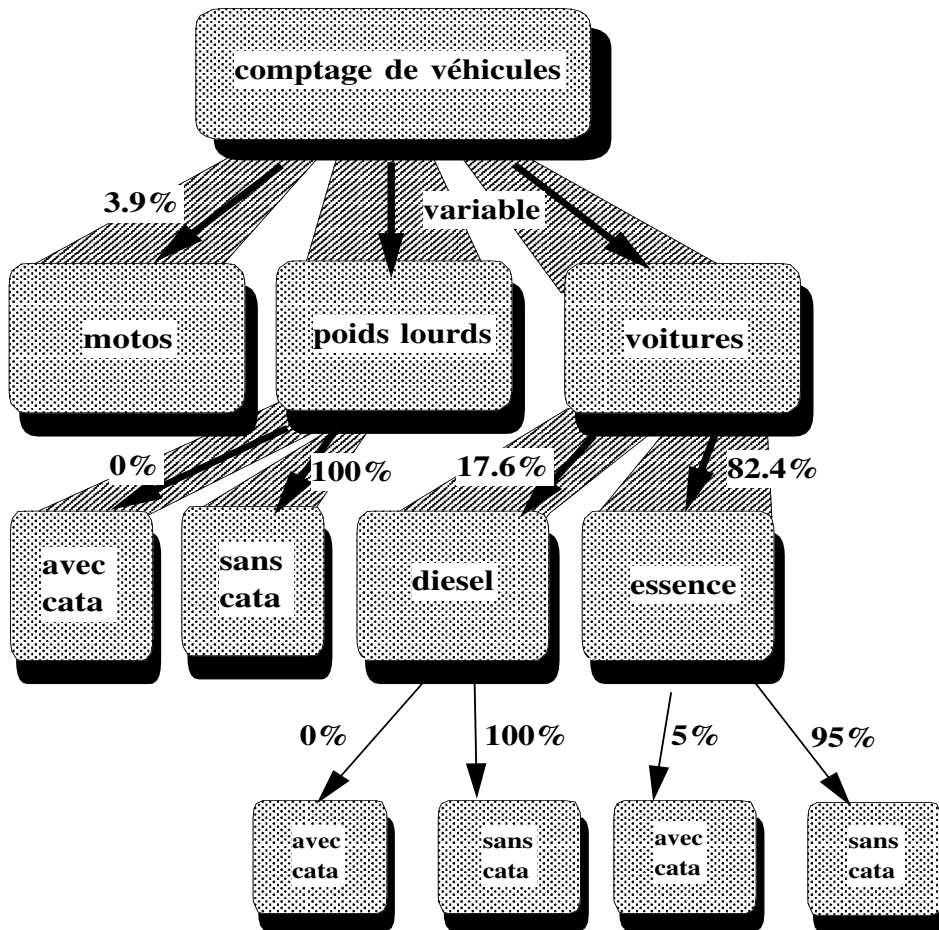


Figure 19 : Le parc considéré dans l'application à la Région Parisienne.

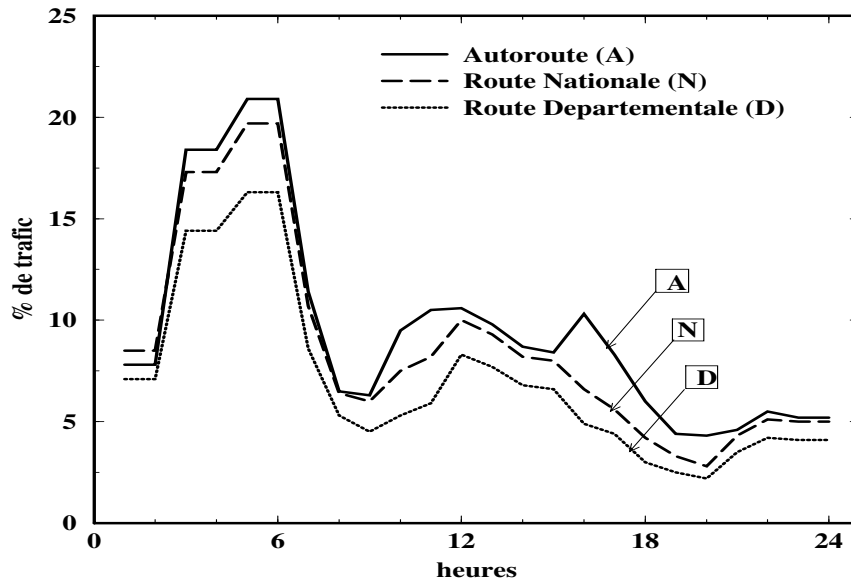


Figure 20 : Fraction du trafic de poids lourds en fonction de l'heure selon le type de route.

Les versions ultérieures du modèle se baseront soit sur des parcs de véhicules définis par l'INRETS ou par le CITEPA.

#### **IV.2.7 - Les facteurs d'émissions**

Les facteurs d'émissions sont à la base de tout inventaire d'émissions. Ce sont en général des grandeurs globales représentant les émissions induites en moyenne par des classes de véhicules sur des cycles de conduites particuliers. Selon la façon dont ils ont été obtenus, ils peuvent contenir des informations sur la nature du parc automobile: ils peuvent tenir compte notamment :

- de la répartition des différentes classes de cylindrées
- de l'âge du parc
- de l'état des moteurs
- du type de trajet, des habitudes de conduite, du type de démarrage (froid/chaud)

En général, ils distinguent plus ou moins finement :

- les types de véhicules: voitures, poids lourds, motos
- les carburants utilisés: gazole ou essence
- le niveau d'équipement (pot catalytique), système anti-évaporation ...

Il est donc très important de vérifier que la répartition du parc de véhicule et les facteurs d'émissions choisis soient compatibles. Il ne sert à rien de distinguer la cylindrée des véhicules si on leur affecte les mêmes facteurs d'émissions. De même, si les facteurs choisis ont été mesurés en tenant compte du démarrage à froid, il ne faut surtout pas programmer une surémission à froid sous peine de compter deux fois les mêmes émissions. Une bonne connaissance des facteurs d'émissions et de leur méthode d'obtention est fondamentale.

Les facteurs d'émission provenaient des études menées par l'INRETS dans des conditions similaires à celles rencontrées en situation réelle en France [INRETS 1990]. Pour mesurer ces facteurs, l'INRETS avait utilisé un échantillonnage de 50 voitures légères à essence et 20 diesels. Ces 70 véhicules étaient représentatifs du parc roulant de voitures particulières en 1990.

Ces facteurs d'émissions étaient donnés en fonction de la vitesse moyenne des véhicules. Pour la flotte de véhicules considérée, la quantité moyenne de polluant émis par kilomètre parcouru était directement lue sur les diagrammes des facteurs d'émission établis en fonction de la vitesse. Chaque point de mesure correspondait à un couple (quantité émise - vitesse moyenne) caractéristique d'un certain type de trajet effectué à cette vitesse moyenne. Le cycle urbain lent était caractérisé par une conduite marche arrêt avec une vitesse moyenne de l'ordre de 3.7 km/h.

Pour les poids lourds et les motos il n'existait que très peu de données. L'INRETS proposait des valeurs approximatives pour les poids lourds et pour les motos nous avons choisi les recommandations CORINAIR, donc des facteurs d'émissions constants :

CO : 20g/km; NO<sub>x</sub> : 0.3 g/km et HC : 3 g/km.

A cette époque, les deux roues n'étaient pas perçus comme véhicule polluant et il n'y avait pas de réglementation sur leurs émissions d'où une absence de données très fiables.

#### **IV.2.8 - Les pertes par évaporation**

Les pertes par évaporation pour les véhicules à essence constituent une source non négligeable d'émissions de COV. Selon le CONCAWE (Organisation des Compagnies Pétrolières Européennes pour la Santé et l'Environnement), elles étaient de l'ordre de 10% de l'ensemble des émissions de COV (contre 25% pour les émissions à l'échappement). [Petit A.].

On distingue communément quatre catégories d'évaporation:

- Pertes au remplissage ("refueling losses"): elles correspondent à l'évaporation de carburant lors du remplissage du réservoir. Elles peuvent être considérées comme des émissions de sources fixes, car elles sont localisées dans les stations - services.
- Pertes en fonctionnement ("running losses") : Elles représentent les évaporations aux niveaux du circuit d'essence, du carburateur, et du réservoir lorsque le véhicule est en marche.
- Emissions diurnes ("diurnal losses") : Elles se produisent que le véhicule soit à l'arrêt ou en circulation. Ces pertes sont également appelées "pertes par respiration du réservoir". Elles sont conditionnées par l'évolution journalière de la température ambiante. L'équilibre thermodynamique règle les transferts de vapeurs d'essence entre le réservoir et l'atmosphère.
- Pertes à l'arrêt à chaud ("hot soak emissions") : Lorsque le moteur est à l'arrêt, la diffusion de la chaleur induit des évaporations dans les différentes parties du moteur et du véhicule. Ces évaporations sont appelées pertes à l'arrêt à chaud.

Ces trois catégories d'évaporations sont fortement influencées par les conditions météorologiques, la nature et la volatilité des hydrocarbures. C'est pourquoi nous avons choisi de les modéliser plus finement de manière à en offrir une description horaire. La méthodologie retenue était celle utilisée dans CORINAIR

#### IV.3 - Résultats

Il était évident que ce premier code ne resterait pas figé, mais au contraire qu'il serait en constante évolution pour prendre en compte toute nouvelle donnée. Néanmoins, il était capable de prédire à chaque heure et dans chaque maille, les émissions de NO<sub>x</sub>, HC, et CO.

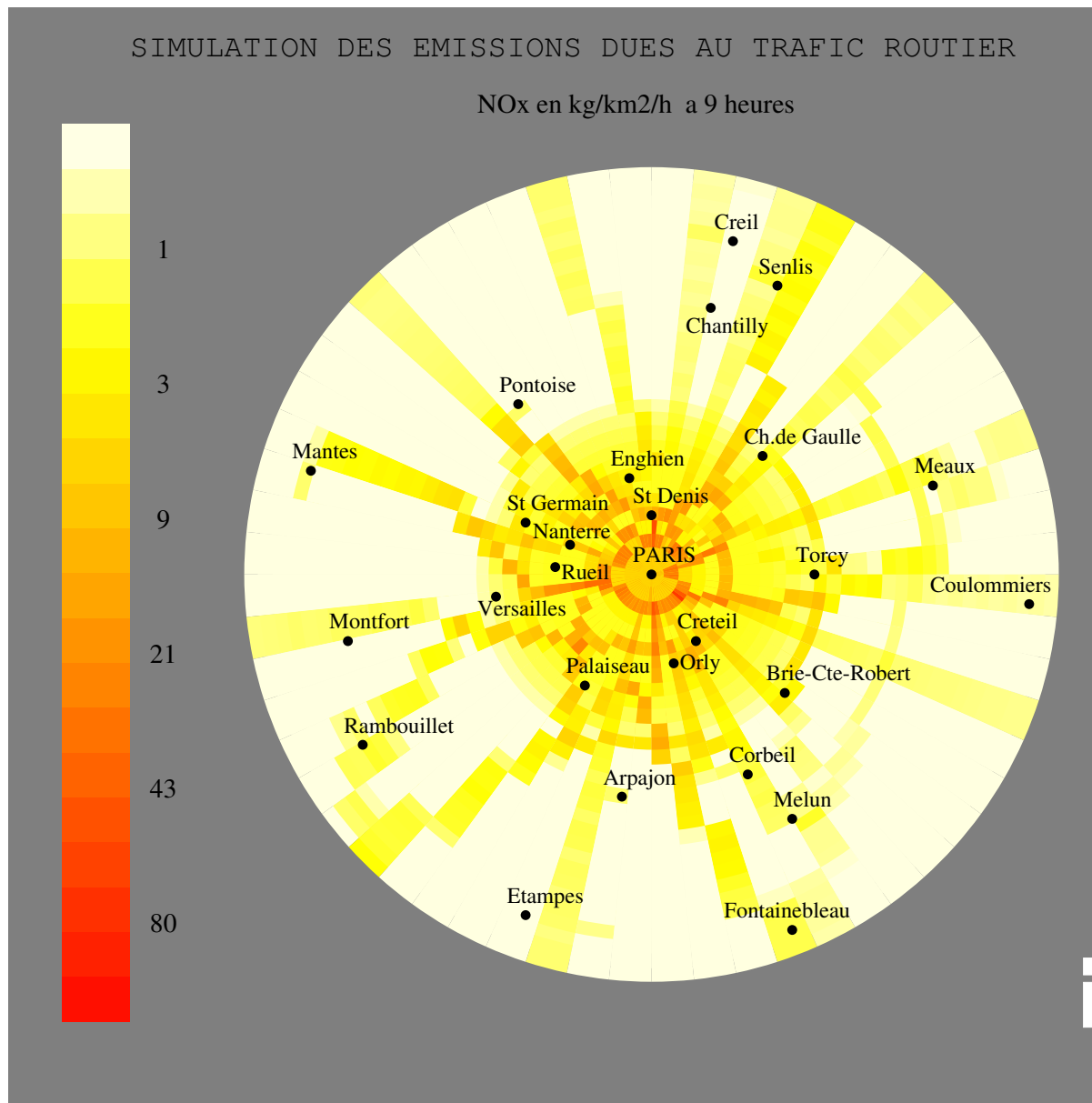


Figure 21 : Résultats d'émissions obtenues pour les NO<sub>x</sub> sur la Région Parisienne à 9h

Pour les hydrocarbures, les sources d'émissions (échappement et évaporation) avaient été séparées afin de pouvoir leur affecter des répartitions d'HC différentes en vue de leur introduction dans des modèles 3D. De par sa conception, il permettait déjà de réaliser des études d'impact au niveau des émissions. De plus, de par sa conception, ce code peut être transposé à d'autres agglomérations, sous réserve que les données de comptages et de vitesses existent.

Nous avons essayé d'estimer les performances de ce modèle. Les résultats de cet inventaire "sources

mobiles" ont été comparés à ceux d'un inventaire annuel réalisé par le CITEPA sur la région parisienne selon la méthodologie CORINAIR [Fontelle et al 1992]. Cette méthodologie était basée principalement sur les ventes de carburants, par département et par an. Elle était donc radicalement différente de la notre. En faisant l'hypothèse que les carburants achetés en Ile de France y étaient consommés la comparaison était possible. La concordance polluant par polluant et département par département était très satisfaisante (10% à 30% de divergence) compte tenu des nombreuses approximations que avaient été faites.

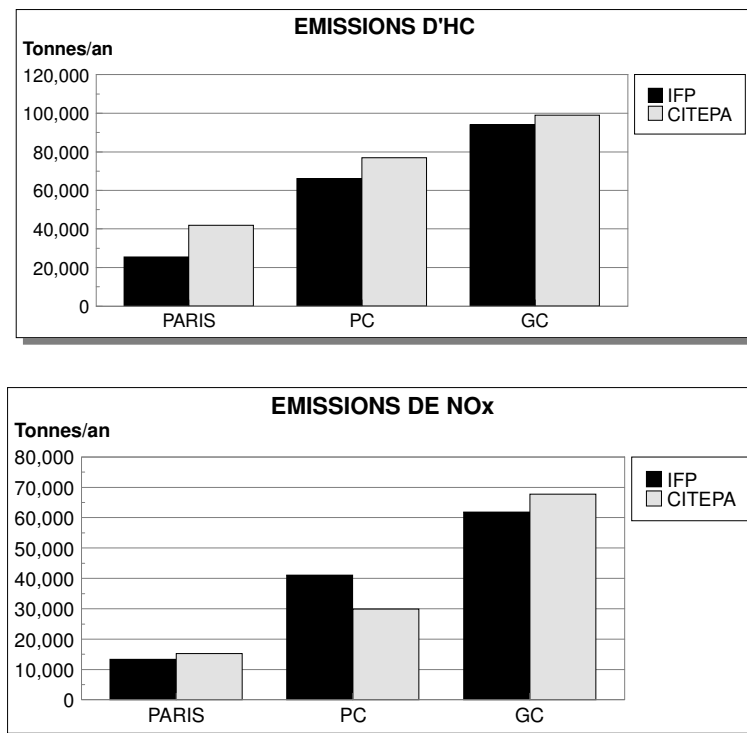


Figure 22 : Comparaison avec les résultats de l'inventaire du Citepa

Nous avons développé un premier inventaire qui allait permettre de tester la suite AZUR. Cette première version était certes un peu sommaire, mais elle avait le mérite d'exister et nous connaissions chaque étape de sa construction. Nous savions exactement ce qu'il fallait faire pour l'améliorer.

#### IV.4 - Les améliorations du modèle d'inventaire : MIEL

##### IV.4.1 - Les sources fixes

Au niveau de la première version de MIEL, nous nous sommes surtout focalisés sur la modélisation des émissions du trafic routier. Les émissions des sources fixes provenaient du CITEPA [Fontelle et al 1992]. C'étaient des valeurs exprimées en tonnes de polluant émis par an à l'échelle des départements. Il y avait juste une distinction entre les sources dites ponctuelles :

- centrales EDF, pour lesquelles nous avons toutes les informations telles que les quantités émises, les heures d'émissions, les hauteurs des cheminées.
- Les aéroports
- Quelques gros émetteurs bien identifiés (cimenterie, ...)

Et les sources dites surfaciques qui étaient réparties sur tout le département même si c'était inexact. Les clés de répartition spatiales étaient inexistantes et les clés de répartitions temporelles étaient plus que sommaires. Les valeurs étaient divisées par 365 (jours) pour obtenir des valeurs journalières, et une nouvelle division par 24 fournissait les valeurs horaires. Toutes les données d'émissions des sources fixes étaient donc identiques



au cours de la journée et ce quelque soit la saison. Par exemple, les émissions liées au chauffage étaient donc surestimées en été et sous-estimées l'hiver. Les émissions biogéniques, quant à elles, étaient réparties sur tout le département quelque soit la nature du sol (habitat dense, forêt ou autre), sans aucune ventilation temporelle ou même saisonnière.

#### *a) Les clés de répartition temporelle*

Pour chaque catégorie d'émetteurs, catégorie snap de l'inventaire nous avons associé une clé de répartition temporelle. Les premières étaient très simples basées sur des hypothèses de bon sens : La période de chauffage s'étend d'Octobre à début Mai (7 mois), donc la répartition se faisait sur ces 7 mois et non plus sur l'année. Les industries travaillaient à plein régime durant 47 semaines à raison de 5 jours par semaine soit pendant environ 235 jours par an. Au niveau de la journée, on peut considérer qu'elles travaillaient au plus 16 h par jour. Les incinérateurs d'ordures ménagères travaillaient 7 jours sur 7, toute l'année. Par la suite, les travaux du programme Européen GENEMIS ont été utilisés, notamment lors des simulations sur la région lyonnaise [Jaeger-Voirol et al FSH].

#### *b) Les sources ponctuelles*

Les gros émetteurs étaient répertoriés et avaient un traitement spécial, nécessitant la connaissance des quantités émises, des hauteurs de cheminées et de la température de sortie de gaz. Ce traitement nous permettait d'activer le module spécifique à la gestion des panaches urbains qui avait été développé dans AIRQUAL [Lipparhd et al 1996]. Dans l'application sur la région lyonnaise, un questionnaire a été envoyé aux gestionnaires de tous les gros émetteurs afin qu'ils fournissent ces données.

#### *c) Les clés de répartition spatiales*

Dans un premier temps les répartitions spatiales ont été faites à la main sur une table à digitaliser, puis nous avons utilisé les cartes numérisées de l'IGN, ainsi qu'un logiciel d'informations géographiques MapInfo. Les industriels ont été répartis hors des zones d'habitation, de même que toutes les émissions liées à l'agriculture. L'isoprène étant émis par les arbres à feuilles caduques, elles avaient été situées au dessus des forêts. De même, pour les aéroports, très gros émetteurs, certes leurs émissions étaient localisées au bon endroit, mais tout était émis au sol.

Pour les sources biogéniques et les aéroports, il fallait regarder les choses de plus près.

### **IV.5 - Les émissions biogéniques**

Dans le précédent inventaire, les émissions des régions boisées avaient été estimées en fonction de l'inventaire du CITEPA [Fontelle et al 1992]. La localisation des zones était imprécise, les quantités émises sujettes à caution sans parler des variations en fonction des saisons voire mêmes horaires. Nous avons pensé discrétiser à la main des cartes de l'IGN, mais l'avènement sur le marché de logiciel d'informations géographiques tel que MapInfo nous a dispensé de ce travail fastidieux. De plus, l'IGN commercialisait ses données sous forme informatique et l'ONF avait fait tout un travail de recensement des essences dans les forêts. En trouvant dans la littérature des facteurs d'émissions en fonction des essences, il devenait possible d'avoir un inventaire des émissions biogéniques plus détaillés.

Ce programme devait évaluer les émissions de Composés Organiques Volatiles (COV) émis par la végétation (forêts, terres cultivées, prairies) et de NOx par les sols. En effet, près de 400 hydrocarbures différents sont émis par les plantes [Arey et al 1991]. Toutefois, seulement 5 ou 6 d'entre eux constituent 90 % des émissions. Les composés principaux sont l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) et les mono terpènes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>). La connaissance de ces émissions est très importante car ces COV sont extrêmement réactifs vis à vis de la formation de l'ozone. Les structures chimiques de ces composés majoritaires sont exposées sur la figure 23

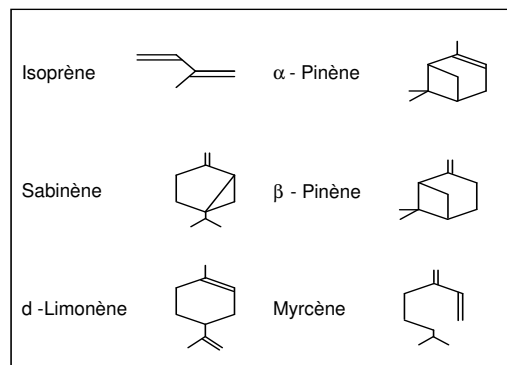


Figure 23: Structure chimique de l'isoprène et des principaux mono terpènes émis par la végétation [Khalil et Rasmussen, 1992].

Cet inventaire d'émissions était constitué de différentes étapes:

- Localisation des zones d'émissions grâce aux cartes de l'Institut Géographique National (IGN)
- Caractérisation du couvert végétal de ces zones et identification des espèces végétales, éventuellement à partir d'information de l'Inventaire Forestier National (IFN).
- Caractérisation des composés émis pour chaque espèce végétale, on utilisera des données tirées de la littérature.
- Choix d'un modèle d'émissions permettant de déterminer les flux pour chaque composé émis
- Intégration spatiale et temporelle sur le domaine d'étude.

#### IV.5.1 - Mécanismes d'émissions

Pour simplifier, on a supposé que les conifères sont principalement émetteurs de terpènes, comme l' $\alpha$ -Pinène et le  $\beta$ -Pinène, tandis que les feuillus émettraient de l'isoprène. Les processus biochimiques et biophysiques qui contrôlent les émissions de ces composés sont assez différents :

- L'émission d'isoprène semble être liée à la photosynthèse (consommation de  $\text{CO}_2$ ) et/ou la photorespiration (production de  $\text{CO}_2$ ). Il n'est pas stocké ou métabolisé par les plantes. Par conséquent, les émissions sont fonctions de la lumière et de la température. Il n'y a quasiment pas d'émissions en absence de lumière.
- Les émissions de terpènes sont contrôlées par des processus biophysiques associés à la quantité de terpènes présents dans les essences des feuilles et dans les résines, ainsi qu'à la pression de vapeur de ces composés. Ces émissions sont donc peu influencées par la lumière (elles persistent la nuit), mais elles augmentent de façon exponentielle avec la température ambiante.

Les mécanismes conduisant à l'émission de COV sont donc très complexes et encore mal connus aujourd'hui. Mais deux paramètres semblaient incontournables pour la modélisation de ces émissions :

- L'intensité lumineuse
- La température

#### IV.5.2 - Modélisation des émissions

Les facteurs d'émissions (F), exprimés en masse de COV par unité de biomasse par unité de temps (en général des  $\mu\text{g} / \text{g} / \text{h}$ ) se présentent sous la forme :

$$F = S C_1 C_2 C_3 \dots C_N$$

Avec S un facteur d'émission mesuré dans des conditions standards de température, de lumière, d'humidité relative et  $C_1 \dots C_N$  des facteurs correctifs par rapport à différents paramètres (température, lumière, humidité...).

Pour convertir ce taux d'émission en flux (en  $\mu\text{g} / \text{m}^2 / \text{h}$ ), on utilise le facteur de biomasse (B en  $\text{g}/\text{m}^2$ ).

$$E = F \times B$$

### a) Les émissions de mono terpènes

La gestion de ces émissions était basée sur une étude de l'influence de la lumière et de la température sur les émissions de mono terpènes d'un pin de clairière (*Pinus elliottii*). [Tingey 1979 - 1980, Guenther et al 1991]. Les émissions de mono terpènes dépendaient très peu de la lumière et pouvaient s'exprimer sous la forme :

$$E(T) = S \exp(-a + b T)$$

Avec T la température en °C, S le flux d'émission standard (nmol/m<sup>2</sup>/s). Les valeurs des différents coefficients a et b pour différents mono terpènes variaient selon l'espèce chimique et la plante considérées. Le coefficient multiplicatif de la température varie peu pour les différents mono terpènes émis par une même plante et légèrement plus d'une plante à une autre. Les résultats suggèrent de prendre une valeur unique pour ce coefficient. On prend la valeur communément utilisée dans la littérature 0,09. [Seufert G. 1997]

On a alors :

$$E(T) = S \times \exp(0.09 \times (T - T_s))$$

### b) Les émissions d'isoprène

Pour modéliser les émissions d'isoprène, nous avons utilisé le modèle de [Guenther et al. 1991], développé à partir d'observation en laboratoire de l'eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) :

$$E = S \times C_H \times C_C \times C_L \times C_T$$

Avec :

- S : flux d'émission (T = 301 K, L = 1000 µmol/m<sup>2</sup>/s, Rh = 40% et [CO<sub>2</sub>]=330 ppm.)
- C<sub>H</sub> : facteur correctif pour l'humidité relative.
- C<sub>C</sub> facteur correctif pour la concentration en CO<sub>2</sub> en ppm.
- C<sub>L</sub> facteur correctif pour l'intensité de la lumière
- C<sub>T</sub> facteur correctif pour la température

$$C_H = Rh \times H_1 + H_2$$

$$C_C = [CO_2] C_1 + C_2$$

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{c_2(T - T_s)}{RT T_s}\right]}{1 + \exp\left[\frac{c_3(T - T_0)}{RT T_s}\right]}$$

Où H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, α et C<sub>L1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> sont des coefficients explicités dans [Guenther et al. 1991], L est le PAR ((Photosynthetically Active Radiation ou Intensité lumineuse µE/m<sup>2</sup>/s), T<sub>s</sub> = 301 K; R (= 8.314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) la constante des gaz parfaits; T<sub>0</sub> = 314 K .

Ce modèle ayant été déterminé pour l'eucalyptus, et les flux déterminés pour d'autres plantes n'ayant pas forcément été mesurés dans des conditions identiques, on adimensionnalise le modèle pour le généraliser à toutes les plantes émettrices d'isoprène.

$$F(T, PAR, Rh) = F(T_s, PAR_s, Rh_s) \times \frac{E(T, PAR, Rh)}{E(T_s, PAR_s, Rh_s)}$$

Où F(T<sub>s</sub>, PAR<sub>s</sub>, Rh<sub>s</sub>) représente le facteur d'émission en µg/g/h dans des conditions connues; E est le flux d'émission donné par le modèle.

### c) Détermination de la densité de biomasse

Les algorithmes font intervenir un facteur multiplicatif appelé densité de biomasse, exprimé en g/m<sup>2</sup>. Ce facteur rend compte de la quantité de matière végétale émettrice par unité de surface. Les données utilisées dans le code de calcul étaient issues de l'étude de [C. Veldt 1989- 1991]. Les périodes d'activité des

différentes plantes provenaient de discussions avec des personnes compétentes en botanique, et devaient être adaptées à chaque région.

espèces	biomasse (g/m <sup>2</sup> )	début activité	fin activité
chêne	320	avril	septembre
hêtre	310	avril	septembre
épicéa	1600	janvier	décembre
pin de douglas	1000	janvier	décembre
avoine	750	mai	août
blé d'été	740	avril	août

Tableau 5 : Exemple de données associées à la végétation

#### *d) Détermination de l'intensité des radiations solaires - PAR*

Les émissions d'isoprène varient en fonction de la lumière. L'algorithme est exprimé en fonction du PAR (Photosynthetically Active Radiation) en raison de l'influence supposée de la photosynthèse sur l'émission d'isoprène. Cette intensité se calcule en intégrant l'intensité des radiations solaires pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm :

$$\text{PAR} = a \times Z^5 + b \times Z^4 + c \times Z^3 + d \times Z^2 + e \times Z + f$$

Avec Z angle zénithal,  $a=6.7093 \cdot 10^{-6}$ ,  $b=-1.5712 \cdot 10^{-3}$ ,  $c=0.12595$ ,  $d=-4.5571$ ,  $e=65.736$ ,  $f=2651.4$ .

Pour calculer l'angle zénithal en fonction de la date et de l'heure, on utilise la formule :

$$\cos(Z) = \sin(L) \times \sin(D) + \cos(L) \times \cos(D) \times \cos(H)$$

Avec L la latitude, D la déclinaison solaire, H l'angle horaire. La déclinaison varie suivant le jour de l'année (maximum le 21 juin, minimum le 22 décembre). Au midi solaire, h vaut 0 degrés.

#### *IV.5.3 - Description du code*

La figure 24 donne l'organigramme du programme de calcul des émissions biogéniques:

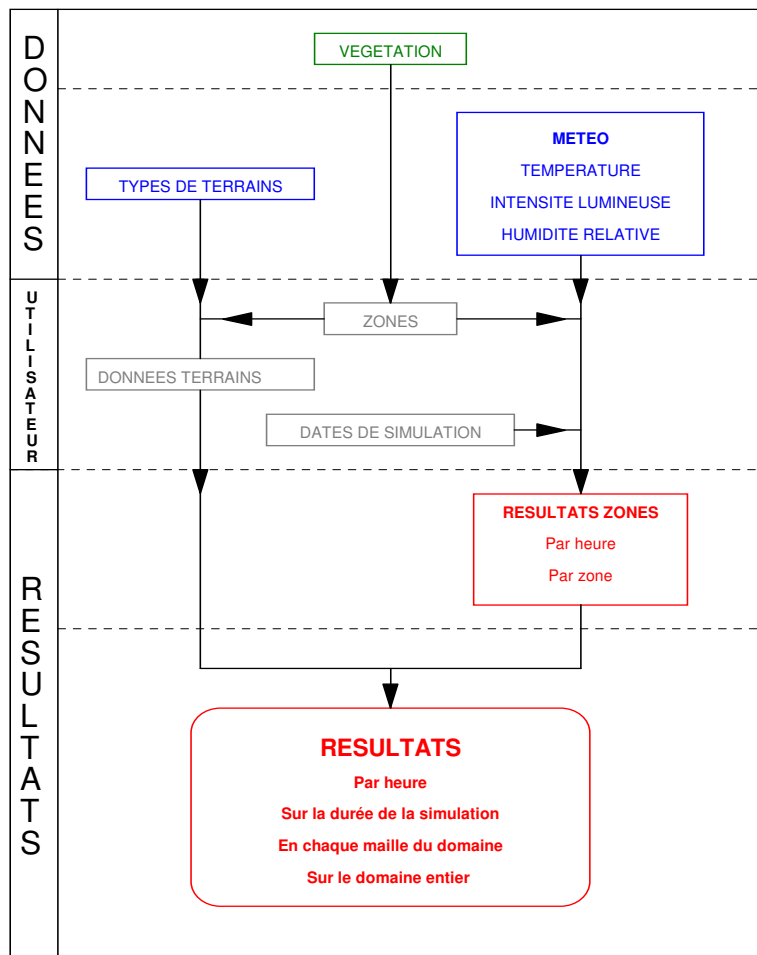


Figure 24 : Organigramme du code gérant les émissions biogéniques

Le code a été transféré chez Aria Technologies et au CITEPA dans le cadre du programme MEHARI;

#### IV.6 - Les émissions des avions

Les aéroports sont, eux aussi, une source complexe de pollution en raison des différentes activités qui y sont exercées :

- Trafic des avions,
- Trafic des véhicules routiers de l'aéroport,
- Trafic des automobiles et des camions autour de l'aéroport (acheminement des voyageurs et des marchandises),
- Centrale thermique,
- Stockage de kérosène,
- Zones de test des moteurs.

Leur impact sur la qualité de l'air est sans doute non négligeable [Clark et al. 1993], [Veillard 1989], [Romano D. 1999]. Le programme, que nous avons écrit ne traitait que des émissions des avions et des véhicules circulant sur l'aéroport, le trafic des autres véhicules desservant l'aéroport étant déjà comptabilisé dans le code de trafic routier. Les centrales thermiques sont traitées en tant que sources ponctuelles de polluants. Les zones de tests des moteurs ont été considérées comme des sources de polluants négligeables comparativement aux autres activités. Peu de données étaient disponibles sur les stockages de kérosène et sur les pertes au remplissage des appareils, ADP avait répondu qu'elles étaient totalement maîtrisées et quasi nulles.

#### IV.6.1 - Les polluants émis

De même que les véhicules, les réacteurs des appareils rejettent :

- Du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> (plusieurs %).
- Du monoxyde de carbone CO (plusieurs centaines de ppm) ;
- Des oxydes d'azote NO<sub>x</sub> (plusieurs dizaines de ppm) ;
- Des hydrocarbures totaux imbrûlés HC (plusieurs centaines de ppm) ;
- Des composés oxygénés et en particulier les aldéhydes ;
- Des particules ;
- Du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> dû aux traces de soufre présentes dans le kérosène.

Les émissions de ces polluants dépendent du régime de fonctionnement des réacteurs qui varie selon les phases du vol (décollage, montée, vol de croisière, approche, atterrissage, roulage). Ainsi les émissions de NO<sub>x</sub> sont importantes pendant les phases de décollage et de montée où les réacteurs sont à leur poussée maximale. Au contraire les émissions de CO et HC sont fortes quand les moteurs tournent au ralenti (roulage par exemple). Les émissions sont également très différentes d'un type de réacteur à l'autre selon la technologie employée (taux de dilution, température de combustion, richesse, combustion à deux étages...). Les progrès réalisés permettent de diminuer la consommation spécifique des moteurs et les émissions de polluants.

#### IV.6.2 - La détermination des émissions

Les émissions de polluants des turboréacteurs sont déterminées selon un cycle normalisé défini par l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (OACI). Ce cycle connu sous le nom de cycle LTO (Landing - Take-Off) regroupe l'ensemble des modes de fonctionnement d'un réacteur aux altitudes inférieures à 915 m (altitude qui compte tenu de la vitesse des appareils est pertinente pour les inventaires à échelle régionale) :

1. Descente/Approche de 915 m au niveau du sol.
2. Toucher, atterrissage, taxi, ralenti, arrêt des moteurs.
3. Démarrage, ralenti, taxi vers la piste de décollage.
4. Décollage.
5. Montée à 915 m.

Les modes 2 et 3 sont en général regroupés en un seul : Taxi / Ralenti.

Une description schématique du cycle LTO est donnée sur la figure n°25.

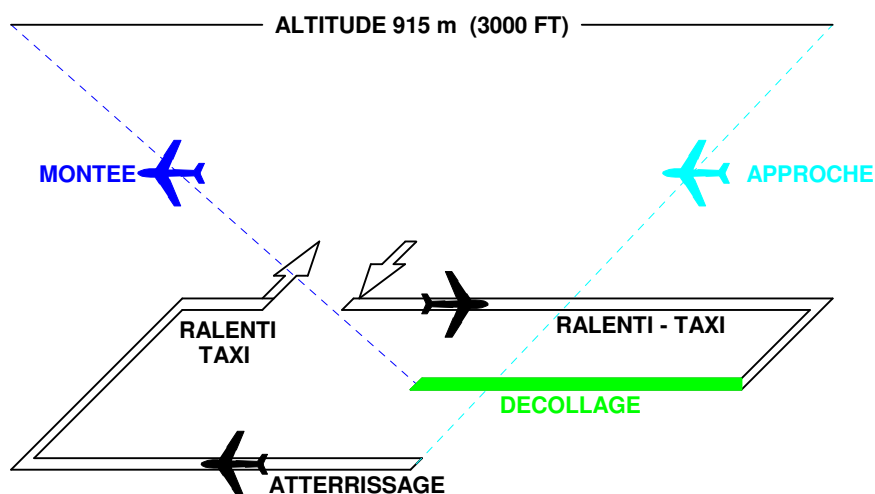


Figure 25 : Le cycle LTO (Landing - Take-Off)

Chaque mode de fonctionnement est défini par une durée d'opération en secondes et une poussée exprimée en pourcentage de la poussée maximale du réacteur **F00**<sup>2</sup>. Les valeurs de ces deux paramètres sont indiquées dans le tableau suivant pour les moteurs subsoniques et supersoniques.

Tableau 6 : Définition du cycle LTO standard

(Source : OACI 1992)

Mode	Moteurs subsoniques	
	Poussée (en % de F00 )	Durée (en s)
Décollage	100	42
Montée	85	132
Descente		
Approche	30	24
Taxi / Ralenti	7	1560

Les polluants mesurés pendant le cycle LTO sont :

- HC,
- CO,
- NO<sub>x</sub>,
- SO<sub>2</sub>.

Ces émissions sont en général exprimées en grammes de polluant par kilogramme de carburant consommé. Connaissant la consommation en carburant pour le mode considéré et la durée du mode, on accède à la masse de polluant émis pendant le mode. Pour connaître, la quantité de polluants émis par l'avion, il convient bien évidemment de prendre en compte le nombre de réacteurs équipant ce dernier. Ceci constitue vraisemblablement une des sources importantes d'incertitude pour ce type d'inventaire puisque pour chaque appareil, il conviendrait de connaître non seulement le type de réacteur (certains avions reçoivent plusieurs types de motorisation) mais encore le numéro exact de version.

De plus, une part sans doute importante des émissions n'est pas prise en compte dans ce cycle standard : les émissions des APU (Auxiliary Power Unit). Pour alimenter les avions en électricité quand ils sont à l'arrêt, on met en marche une turbine auxiliaire. L'énergie produite par ces APU permet de faire fonctionner le système d'air conditionné, l'éclairage intérieur... Ils peuvent ainsi être utilisés pendant plusieurs heures. Malheureusement, très peu de données existaient sur ce sujet.

#### IV.6.3 - Calcul des émissions

On voulait déterminer heure par heure la masse de polluants émis par tous les avions pour chacun des 4 modes (m). Les différents types d'avions étaient regroupés en plusieurs classes C en fonction de leurs caractéristiques et donc de leurs émissions. Pour chaque classe d'avions, on connaissait à partir du cycle LTO standard, la masse de chaque polluant (p) (HC, CO, NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub>) émis pendant chacun des modes. A partir de données de trafic indiquant heure par heure, classe par classe, le nombre d'avions ayant décollé et atterri, on détermine les émissions.

Les modes *décollage* et *montée* sont attribués aux avions qui décollent, les modes *approche* et *taxi / ralenti* à ceux qui atterrissent.

<sup>2</sup> La poussée F nette d'un turboréacteur a la dimension d'une force et se définit par la relation :

$$F = D (V_7 - V_0)$$

où D est le débit d'air, V<sub>0</sub> la vitesse de l'avion et V<sub>7</sub> la vitesse d'éjection des gaz.

La poussée **F00** est la poussée maximale obtenue dans les conditions 0/0 ISA (altitude 0, Mach 0, ISA = International Standard Atmosphere)

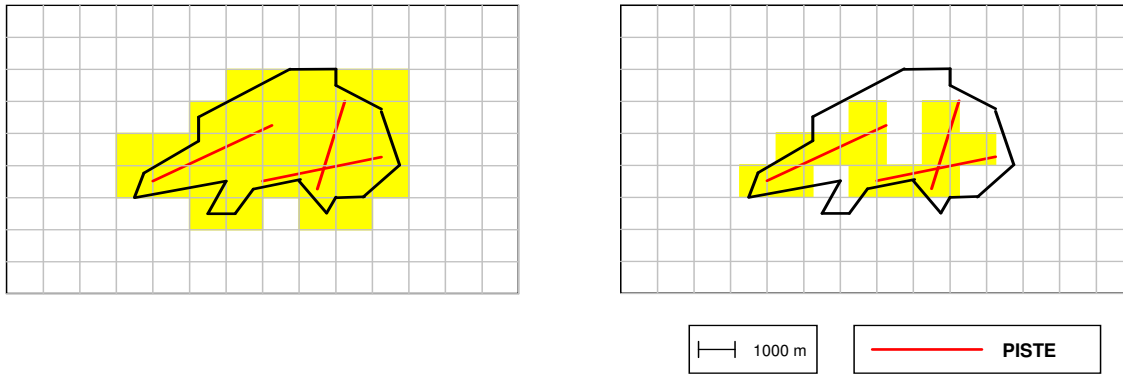


Figure 26 : Exemples de maillage de l'aéroport et des pistes d'Orly.

Soit :

- $ND(c, h, no)$  le nombre d'avions de la classe (c) décollant pendant l'heure (h) de la piste (no),
- $NA(c, h, no)$  le nombre d'avions de la classe (c) atterrissant pendant l'heure (h),
- $E(p, m, c)$  la masse de polluant (p) émis pour le mode (m) par un avion de la classe (c) (données LTO)

La masse  $M(p, m, h, no)$  de polluant (p) émis pour le mode (m) pendant l'heure (h) est donnée par les relations suivantes. Pour le décollage, la montée et l'approche, on précise en plus la piste utilisée (no).

Pour le décollage et la montée, on a :

$$M(p, m, h, no) = \sum_c ND(c, h, no) \times E(p, m, c)$$

Pour l'approche, on a :

$$M(p, m, h, no) = \sum_c NA(c, h, no) \times E(p, m, c)$$

Pour le taxi /ralenti on a :

$$M(p, m, h) = \sum_{no} \sum_c NA(c, h, no) \times E(p, m, c)$$

#### *a) Localisation des émissions*

Ce sont les modes de fonctionnement qui vont déterminer la localisation des émissions.

#### *La phase d'approche*

Les avions sont guidés sur l'aéroport par une droite partant du début de la piste avec un angle de  $3^\circ$ . Le début de la piste se situe face au vent dominant.

Les émissions sont donc réparties sur cette droite jusqu'à l'altitude de 915 m, c'est à dire qu'elles sont situées dans les mailles traversées par ce segment. Connaissant  $N(m, no)$  le nombre de mailles traversées par ce segment pour la piste no, la quantité de polluant émise par heure et par unité de volume dans chacune de ces mailles est donnée par :

$$C(p, h, no) = \frac{M(p, m, h, no)}{N(m, no) \times V_{mail}}$$

Où  $V_{mail}$  est le volume de la maille



### Les phases Taxi et Ralenti

Les émissions sont réparties de façon homogène sur tout l'aéroport. On divise donc la masse de polluants émis par ce mode par le volume de toutes les mailles au sol de la zone définissant l'aéroport. Si  $N(m)$  est le nombre de mailles au sol, on obtient :

$$C(p, h) = \frac{M(p, m, h)}{N(m) \times V_{mail}}$$

### La phase de Décollage

Les émissions sont situées dans les mailles au sol qui sont traversées par les pistes. Pour accéder aux masses par unité de volume, on opère de la même manière que pour la phase d'approche.

### La phase de Montée

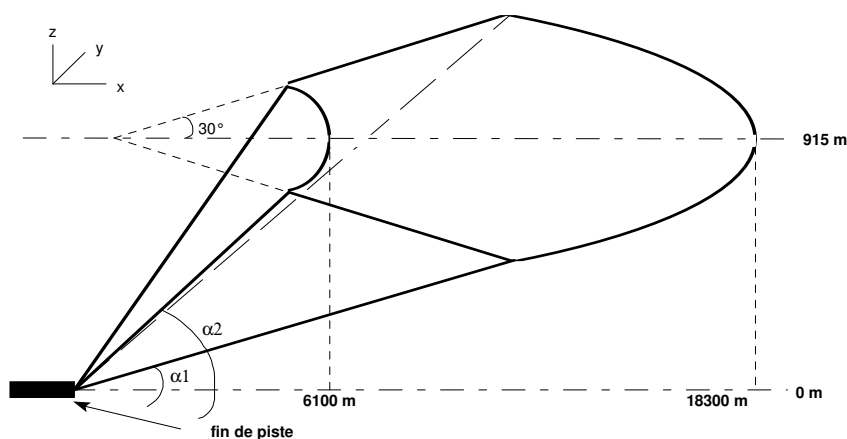
Les situations sont très variables selon le type d'appareil, la masse embarquée, la destination, les conditions météorologiques... Les avions décollent face au vent. La pente de montée varie entre 5% et 15%. Les avions prennent leur cap quelques km après le décollage, les virages ont des rayons d'environ 6000 m. Ces données étaient celles qui nous avaient été fournies par ADP

On suppose que les avions en montée se trouvent dans un secteur de  $\pm 30^\circ$  par rapport à la direction de la piste. La donnée des angles minimum et maximum de montée ainsi que l'hypothèse précédente définissent une section de cône. Pour faciliter le maillage de cette zone, on l'approxime par une pyramide.

La concentration ne pouvant être la même en tout point de ce volume, on réalise une dilution en fonction de la hauteur. Après avoir été maillée, cette pyramide est décomposée en  $N_c$  couches de hauteur une maille sur la verticale Oz.

Connaissant le nombre de mailles  $N(m, no, i)$  de la couche (i) contenue dans le volume de la pyramide, la masse  $C(p, h, no, i)$  par unité de volume du polluant (p) dans les mailles de la couche (i) est donnée par :

$$C(p, h, no, i) = \frac{M(p, m, h, no)}{N(m, no, i) \times N_c \times V_{mail}}$$



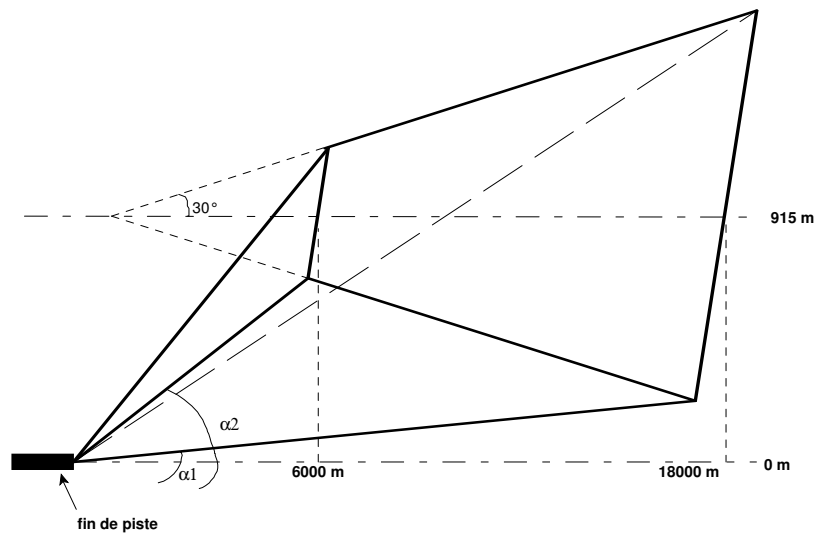


Figure 27: Volume dans lequel sont situées les émissions en montée

#### IV.6.4 - La flotte de véhicules

La flotte des véhicules circulant sur l'aéroport est très diversifiée. D'après des renseignements fournis notamment par Aéroports de Paris, elle se composait de :

- Matériel de relevage d'avions (grues, tracteurs, remorques, ...),
- Matériel de travaux publics (tracteurs, rouleaux compresseurs, balayeuses, ...),
- Matériel agricole (faucheuses, tracteurs, tondeuses, ...),
- Matériel de déneigement (saleuses, balayeuses, chasse-neige, ...),
- Véhicules sanitaires (camions, ambulances),
- Véhicules utilitaires (camions, fourgonnettes,...),
- Autocars,
- Véhicules particuliers,
- Deux-roues.

La flotte de véhicules, pour les trois aéroports parisiens (Charles de Gaulle, Orly et Le Bourget) représentait près de 1400 véhicules. Il fallait y ajouter les véhicules des sociétés de service (restauration, pétroliers, ...) et les véhicules des compagnies aériennes.

##### a) Calcul des émissions

Pour simplifier et compte tenu du fait que nous avons supposé que les émissions des véhicules étaient faibles devant celles des avions, aucune variation de vitesse n'a été considérée pour ces véhicules. Une vitesse moyenne de 30 km/h a été choisie. Les facteurs d'émissions correspondants à chaque type de véhicules sont ceux fournis par COPERT [Ahlvik 1997]

On ne disposait pas comme pour le trafic routier standard de données de comptage. Seules des données sur le kilométrage annuel des véhicules étaient disponibles. On fera donc les hypothèses suivantes :

- Les émissions des véhicules au sol étaient situées dans l'ensemble des mailles sol recouvrant l'aéroport ;
- A chaque classe de véhicules, on affectait un kilométrage horaire constant sur la journée pour tous les véhicules de la classe, obtenu directement à partir du kilométrage moyen annuel;

### b) Méthode de calcul des quantités de polluants émis

Pour connaître la masse  $M(p,v,h)$  du polluant (p) émis en 1 heure par la classe de véhicule (v), on utilise la formule :

$$M(p,v,h) = \Phi(v) \times Nkm(v) \times F(p,v)$$

Avec :

- $Nkm(v)$  : le nombre moyen de kilomètres parcourus en une heure par un véhicule de la classe (v),
- $F(p,v)$  : le facteur d'émission (en g/km) du polluant (p) pour la classe de véhicule (v),
- $\Phi(v)$  : nombre de véhicules dans la classe (v).

### c) Localisation des émissions

On accède aux quantités émises dans chaque maille par :

$$C(p,h) = \frac{\sum M(p,v,h)}{N(m) \times V_{mail}}$$

Avec :

- $N(m)$  le nombre de mailles au sol,
- $V_{mail}$  le volume d'une maille.

### IV.6.1 - Organigramme du programme

L'organigramme du programme est présenté sur la figure 26

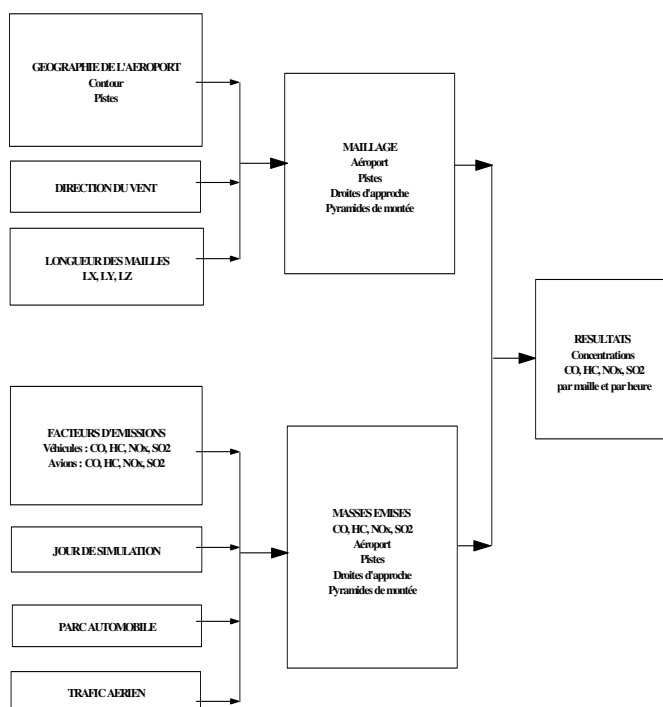


Figure 28 : Organigramme du programme

Ce programme a permis d'affiner la prise en compte des aéroports d'Orly et de Roissy au niveau de leurs émissions et notamment de les répartir ailleurs qu'au sol.

## **IV.7 - Les différentes versions de MIEL**

### ***IV.7.1 - La version n°1***

C'est la version qui a été décrite ici, les autres n'étant, à mon avis, que des améliorations au niveau de la gestion des données. Une première version de MIEL - V1 a été développée en FORTRAN [Sallès et al. 1996], mais ce langage s'est avéré mal adapté à la gestion des données ayant un caractère géographique.

### ***IV.7.2 - La version n°2***

Pour pouvoir mieux gérer ces informations, une deuxième version de MIEL basée sur un Système d'Informations Géographiques MAPINFO et son langage de programmation MAPBASIC a été écrite.

Comme tous les SIG, MapInfo est un logiciel de cartographie permettant de manipuler des objets graphiques et de réaliser des analyses géographiques complexes comme la sectorisation (par exemple, regrouper des objets graphiques en secteurs pour effectuer des calculs spécifiques sur les données associées et obtenir des totaux par secteur), ou bien encore la connexion avec des bases de données.

MapBasic le langage de programmation qui lui est associé, permet de personnaliser et d'automatiser les fonctionnalités de MapInfo.

Les avantages de l'utilisation d'un SIG sont indéniables pour la discrétisation du domaine, le traitement du réseau routier, répartition des émissions en fonction du fichier IGN. De plus, l'utilisation d'un SIG optimise la portabilité du code (étude d'une nouvelle région, prise en compte beaucoup plus détaillée du réseau routier, ...).

Mais MapBasic n'est pas adapté au calcul intensif et nécessite des temps de calcul (pour les exemples considérés) 1000 fois supérieurs à ceux obtenus en exécutant un programme Fortran de même complexité.

### ***IV.7.3 - La version n°3***

Le nombre d'informations disponibles sur une région ne cessant de croître, nous avons choisi d'utiliser des bases de données de type Data base Access. Les bibliothèques d'accès à ce type de base de données ont été développées en Visual C++. MapBasic (langage de programmation de MapInfo) été conservé pour le traitement de toutes les opérations ayant un caractère géographique. Une interface utilisateur conviviale a été développée sous MS Visual Basic 5. Une installation de MIEL a été développée sous InstallShield, l'utilitaire utilisé par Microsoft et de nombreux éditeurs pour diffuser leurs produits. Cette installation comporte différents écrans d'accueil personnalisés qui facilite son utilisation. La version commerciale était née.

## **V - LES ÉTUDES D'IMPACT AVEC AZUR**

Nous avons réalisé de nombreuses études d'impact sur la région parisienne. Une dizaine d'épisodes ont été simulés, aussi bien des épisodes d'été caractérisés par les concentrations d'ozone que des situations hivernales pour lesquelles les bilans de NOx sont fondamentaux:

- Épisode du 29 au 31 juillet 1992
- Épisode du 10 mars 1995
- Épisode du 13 mars 1995
- Épisode du 4 au 7 mai 1995
- Épisode du 29 au 30 juin 1995
- Épisode du 9 au 12 octobre 1995
- Épisode du 6 au 8 novembre 1995

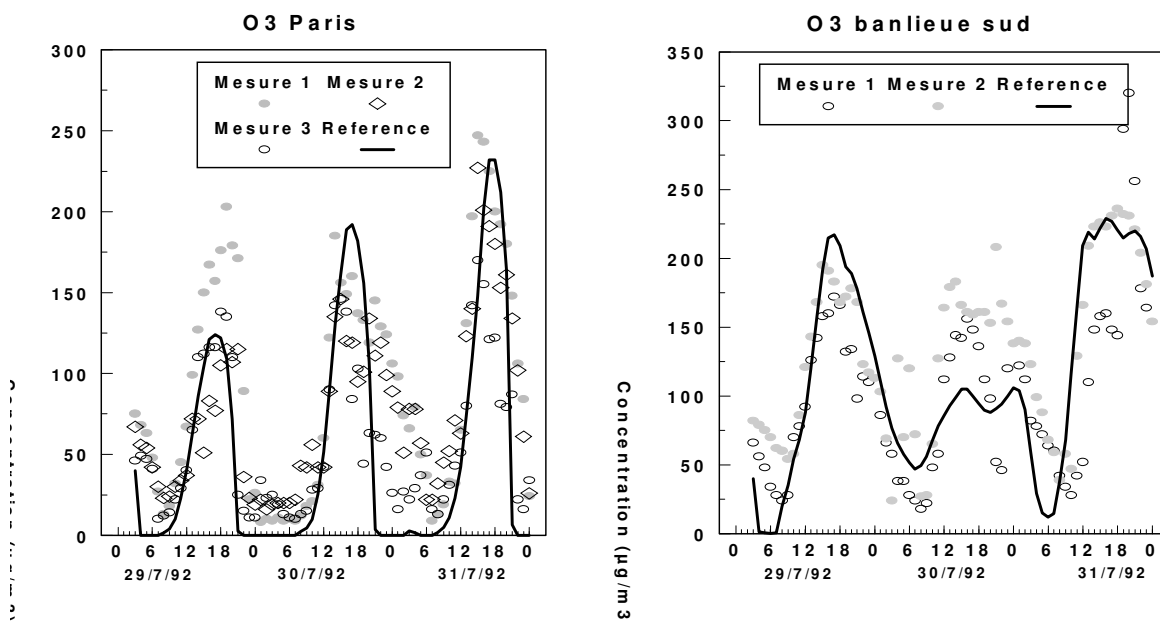


Figure 29 : Simulation de l'épisode du 29 au 31 juillet 1992, comparaison avec les mesures d'Airparif.

Je ne présenterai pas plus de comparaison entre AZUR et des mesures d'Airparif, pour deux raisons:

- Toute personne ayant fait un peu de modélisation sait qu'en général, on trouve un bon accord entre les mesures et les simulations. Lorsque par hasard, il y a visiblement un décalage, il est aisé de trouver une explication que l'on vérifiera lors du prochain programme. C'est ce qui fait évoluer les codes de calcul.
- D'autre part, je me suis toujours posée la question de savoir comment on pouvait comparer une mesure prélevée à quelques mètres du sol, et une concentration moyenne calculée au dessus de la canopée urbaine, dans une maille de 1km<sup>2</sup> au mieux.

Sur la région lyonnaise, nous avons comparé AIRQUAL et UAM et nous avons mené une étude d'impact des émissions sous la forme d'un plan d'expériences. La comparaison des simulations réalisées avec AIRQUAL et UAM montre des résultats comparables sur les différentes stations de mesures. Les résultats pour la formation d'ozone correspondent relativement bien à ce qui a été enregistré par les mesures et ce pour les deux modèles, Les concentrations de NO<sub>2</sub> simulées suivent elles aussi, assez bien les mesures.

Le suivi d'un traceur considéré comme passif, NO<sub>x</sub>, a permis de montrer qu'UAM et AIRQUAL n'avaient pas la même gestion des conditions limites.

Le plan d'expériences a montré que AIRQUAL était beaucoup plus sensible qu'UAM aux variations d'émissions. Ceci est probablement lié à la différence de conception au niveau du module chimique. UAM travaille avec le Carbon Bond Mechanism CBM V, qui est un modèle dans lequel les molécules sont tronçonnées en petits morceaux en fonction de leur réactivité.

Une fois encore la seule "validation" des modèles a été la comparaison avec des mesures au sol. Certes les mesures des réseaux correspondaient aussi à des concentrations moyennes et nous ne voulions pas avoir les valeurs exactes mais plutôt les bons profils de variation. Mais je ne suis pas sûre que ces comparaisons soient pertinentes et ce point me chiffonne encore.

Bien sûr, il y a eu la campagne ESCOMPTE, grande campagne aéroportée qui devait être le juge de paix, mais malheureusement l'IFP avait cessé les études de qualité de l'air et nous n'avons pas pu participer à l'aventure.

Compte tenu de toutes les questions que je m'étais posées concernant les émissions des véhicules, j'ai souhaité intégrer le département "Carburants – Lubrifiants –Emissions", dirigé par Mr Montagne. Mon but était de mieux appréhender les aspects impact des technologies moteur et des carburants sur les émissions des véhicules.



# **L'ADÉQUATION MOTEUR - CARBURANT**





## I - LE CONTEXTE

D'après des prévisions des économistes [WBCSD 2004], au cours des 10 prochaines années, le nombre de véhicules et les besoins énergétiques associés pourraient augmenter de plus de 50%. Quelle que soit la région du globe, le nombre de passagers transportés ne cessera d'augmenter. On prévoit +62 % d'ici 2030 et + 131% en 2050, par rapport à l'année de référence 2000. Cette croissance est très importante dans les pays en voie de développement, on citera notamment la Chine et l'Inde qui sont en pleine "révolution" économique. Le transport des marchandises lui aussi explose : +100% en 2030 et + 200% en 2050. Si les pays en voie de développement vont surtout accroître leur demande, tous les pays vont devoir en plus répondre à des normes anti pollution de plus en plus strictes. Tout en limitant la hausse du coût des véhicules, les constructeurs et les pétroliers vont devoir satisfaire un double challenge :

- réduire les émissions de gaz à effet de serre, et donc baisser la consommation des véhicules,
- réduire la pollution locale en agissant sur les émissions de CO, HC, NOx, particules et sur le bruit

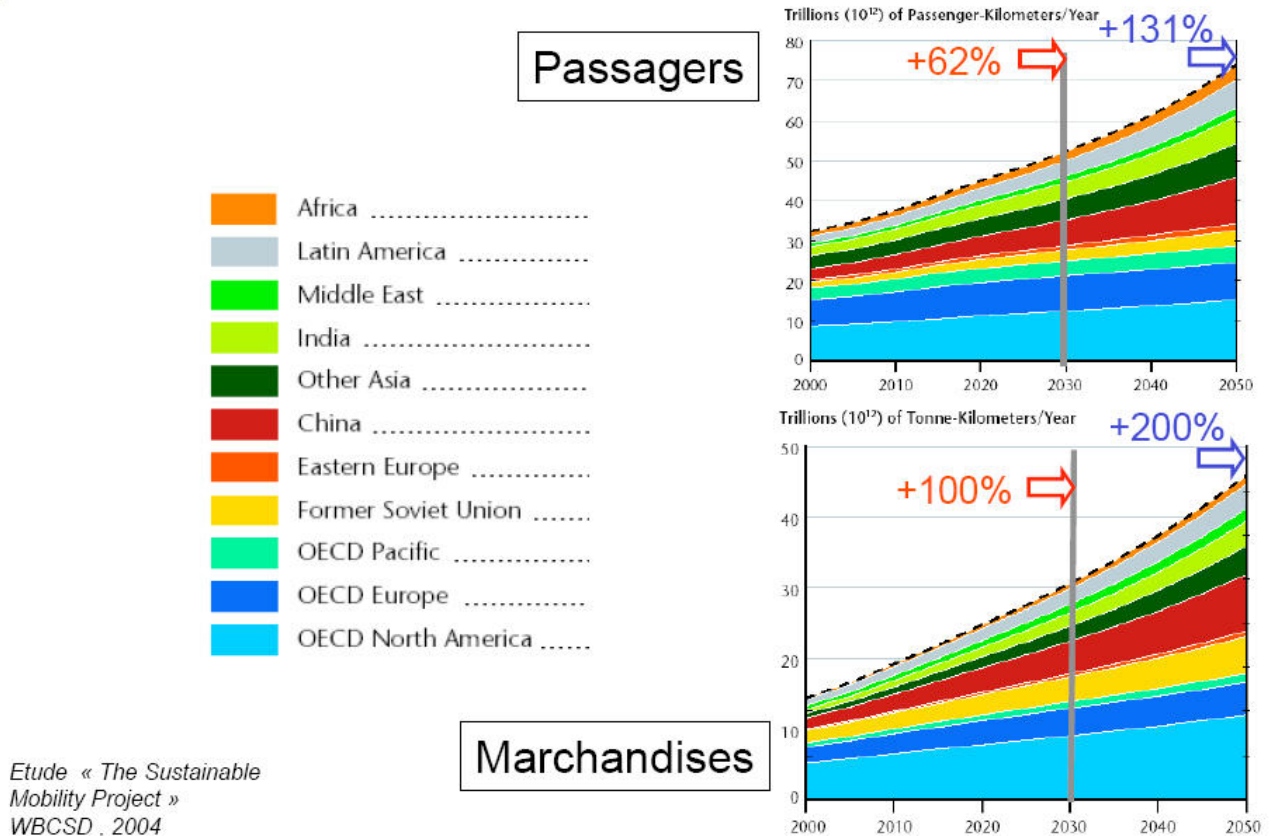


Figure 30: Prévisions à moyen terme de l'évolution des transports

### I.2 - La réduction des gaz à effet de serre

La réduction des émissions de gaz à effet de serre émis par les véhicules peut être obtenue selon deux voies : Une voie "moteur": Le rendement des moteurs étant limité, toutes les avancées technologiques permettant d'augmenter ces rendements amélioreront la consommation des véhicules.

Une voie "carburant": l'introduction des biocarburants ou carburants issus non plus du pétrole mais de la biomasse. En effet, la plante pour se développer doit consommer du CO<sub>2</sub> (photosynthèse) et si l'on réalise un bilan global des émissions de CO<sub>2</sub>, du puits (ou de la plante) à la roue, l'émission globale de CO<sub>2</sub> sera égale aux émissions du véhicule et de la transformation du carburant, moins ce que la plante aura consommé. Toutefois, si l'usage de ces biocarburants est une voie très prometteuse, elle peut nécessiter de nombreuses adaptations au niveau du moteur.

### I.3 - La réduction de la pollution locale

Les normes fixent des valeurs limites pour les émissions de polluants en fonction des différentes catégories de véhicules (moteur diesel ou à allumage commandé, voiture particulière ou poids lourds, deux roues, véhicules non routier etc.). La première norme EURO date de 1993, depuis elle a été révisée plusieurs reprises, devenant de plus en plus sévère ( cf. figures 31 et 32). Ces émissions sont mesurées

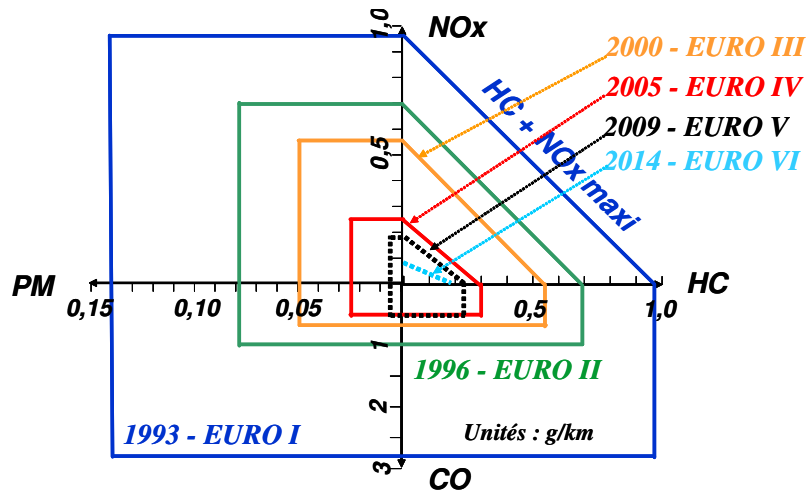


Figure 31: Limites d'émissions pour les VP Diesel en Europe

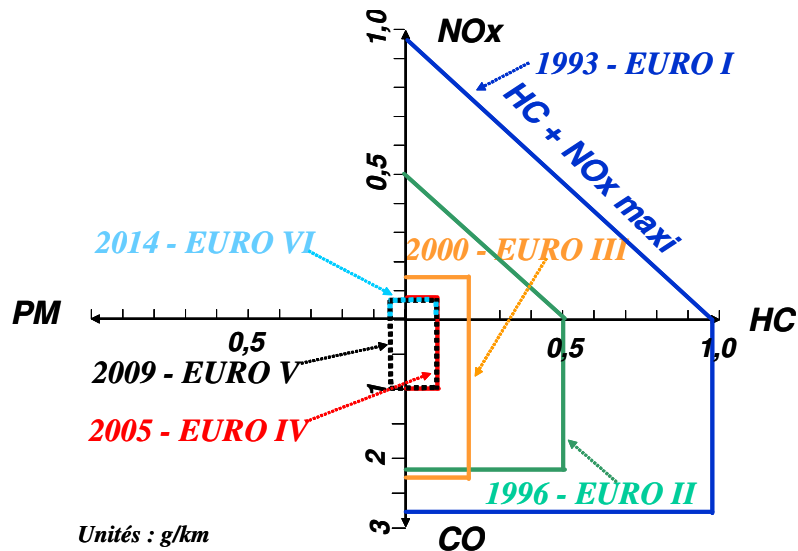


Figure 32: Limites d'émissions pour les VP à allumage commandé en Europe

Comme on peut le voir les émissions des véhicules ont considérablement diminué. Cette baisse va se poursuivre et la nouvelle réglementation EURO V qui s'appliquera à partir de 2009 a été publiée en juin 2007 [CEE 2007]

	CO, mg/km	NO <sub>x</sub> , mg/km	HC + NO <sub>x</sub> , mg/km	PM, mg/km	Nb. Particules Nb/km
Euro I (1993)	2720	-	970	140	
Euro II (1996)	1000	-	700 & 900*	80 & 100*	
Euro III (2000)	640	500	560	50	
Euro IV (2005)	500	250	300	25	
Euro V (2009)	500	180	230	5	
Euro V + (1 <sup>er</sup> Sept.2011**, 01/01/2013)	500	180	230	4,5	6,0 10 <sup>11</sup> ?
Euro VI (2014)	500	80	170	4,5 ?	6,0 10 <sup>11</sup> ?

\*Véhicules équipés de moteur à injection directe, \*\* nouveaux modèles  
Tableau 7 : Normes d'émissions Européennes pour les véhicules diesel

	CO, g/km	NO <sub>x</sub> , mg/km	HC mg/km	HCnM mg/km	PM, mg/km
Euro I (1993)	2.72	970*	-	-	-
Euro II (1996)	2.2	500*	-	-	-
Euro III (2000)	2.3	150	200	-	-
Euro IV (2005)	1.0	80	100	-	-
Euro V (2009)	1.0	60	100	68	5 **
Euro VI (2014)	1.0	60	100	68	4,5**

\* HC+NO<sub>x</sub> \*\*Uniquement pour les véhicules injection directe – une mesure en nombre est à

l'étude pour Euro VI.

Tableau 8 : Normes d'émissions Européennes pour les véhicules à allumage commandé ainsi que pour les véhicules au GPL et au GNV

Par ailleurs, les constructeurs Européens se sont engagés à réduire les émissions moyennes de leur flotte à 140 g/km d'ici 2008. Le point en 2012 est encore en discussion :

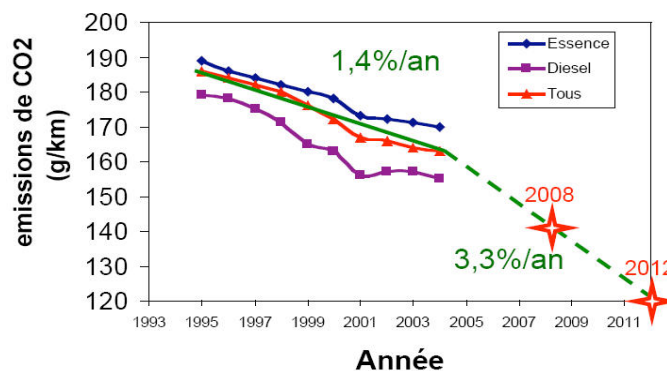


Figure 33 : Évolution des émissions de CO<sub>2</sub> des véhicules

Les nouvelles normes ainsi que les engagements des constructeurs vis à vis du CO<sub>2</sub> vont donc avoir une incidence forte sur l'évolution des technologies moteur ainsi que sur la formulation des carburants. L'amélioration de la qualité de l'air dans les villes, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la réduction de la consommation de carburant et la diversification de nos ressources énergétiques sont les paramètres clé gouvernant l'évolution des technologies moteur et des formulations de carburants.

## I.4 - Les évolutions des véhicules

### I.4.1 - Les véhicules à allumage commandé.

Le point faible des moteurs à allumage commandé est leur niveau de consommation de carburant. En effet, le passage des normes EURO V ne devrait pas nécessiter de changement radical de technologie, même en appliquant la nouvelle réglementation sur les particules pour les véhicules à injection directe fonctionnant en mode stratifié. Par contre, dans le cadre de l'engagement de l'ACEA de 140 g/km de CO<sub>2</sub> pour l'ensemble de la flotte en 2008, il est nécessaire de réduire leur consommation de carburant. Pour ce faire trois axes se dessinent :

- Développer et utiliser des distributions de plus en plus variables permettant une plus grande flexibilité au niveau du calage et des levées des soupapes. Ceci permettrait d'optimiser le remplissage de la chambre de combustion à pleine charge et de minimiser les pertes par pompage à charge partielle. La baisse de la consommation, et donc des émissions de CO<sub>2</sub>, attendue par cette technologie pourrait être de 10%, voire même 20% selon certains équipementiers<sup>3</sup>, sans qu'il y ait de changement notable sur les émissions des autres polluants NOx et HC.
- Générer une combustion stratifiée en mélange pauvre. Pour ce faire, on utilise une chambre de combustion dans laquelle l'injection du carburant se fait de façon à ce que la richesse soit favorable à l'allumage au voisinage de la bougie, malgré une richesse globale très faible. Les gains de consommation espérés sont d'environ 15%. Toutefois ce type de moteur pose le problème du traitement des émissions de NOx en mélange pauvre et nécessite l'utilisation soit d'un catalyseur DeNOx, soit d'un piège à NOx. Les émissions d'HC peuvent aussi augmenter du fait des fins de combustion difficiles. De plus, la présence de zones mal mélangées, riches en carburant, peut favoriser les émissions de fumées.
- Le downsizing. On utilise des moteurs de plus petite cylindrée, mais fortement suralimentés. On force ainsi le moteur à travailler à plus forte charge ce qui améliore son rendement. Les gains de CO<sub>2</sub> attendus par cette technologie sont d'environ 20%. C'est de loin la solution la plus facile à mettre en oeuvre et la moins coûteuse à généraliser.

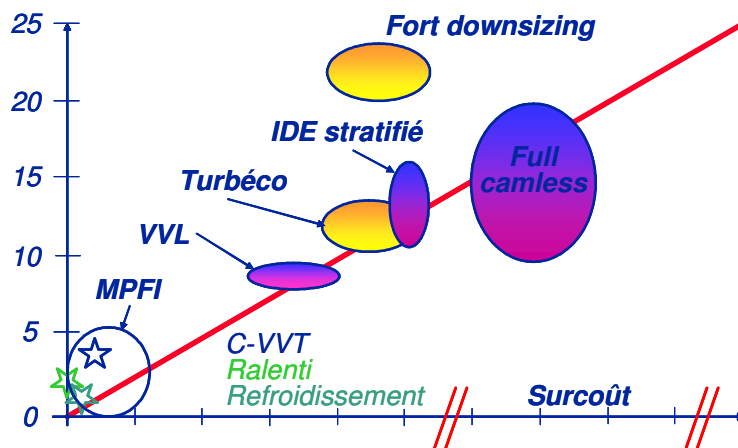


Figure 34 : Évolutions futures des véhicules à allumage commandés

Toutes ces technologies pourront être aussi utilisées dans des véhicules hybrides, technologie à fort potentiel en terme de réduction des émissions de CO<sub>2</sub> mais entraînant un surcoût non négligeable

<sup>3</sup> Communiqué de presse de Valéo du 13 septembre 2005

### ***1.4.2 - Les véhicules diesel***

Les points faibles des véhicules diesel sont les émissions de NOx et les émissions de particules. La réduction des émissions de NOx de 20% annoncée pour EURO V, devrait pouvoir être satisfaite par une optimisation des moteurs et ne devrait pas nécessiter l'ajout d'un système de post traitement spécifique, toujours délicat à mettre oeuvre dans le cas des mélanges pauvres.

La réduction de 80% des émissions de particules a été proposée et la limite à 5 mg/km devrait conduire à la généralisation du filtre à particules.

Une autre approche pourrait être de limiter les polluants à la source, donc en sortie de la chambre de combustion, ce qui permettrait l'usage d'un post traitement plus léger. L'injection directe haute pression (> 2000 bar) est en passe de se généraliser via les technologies "rampe commune" et "injecteur pompe". Les moteurs suralimentés sont en perpétuel progrès notamment concernant les gains de consommation.

Dans un futur proche, différentes stratégies seront suivies pour réduire à la fois les émissions de polluants et de CO<sub>2</sub> :

- Diminution de la taille des moteurs (downsizing)
- Meilleur contrôle des processus d'injection : augmentation de la pression d'injection, injections multiples, réduction du diamètre des trous d'injection.
- Augmentation de la suralimentation et introduction des levées de soupapes variables
- Extension de l'utilisation de l'EGR (Exhaust Gaz Recirculation)
- Systèmes de post traitement comme le piège à NOx ou le filtre à particules

Globalement on peut attendre de ces technologies des réductions de consommation de l'ordre de 25%. [Affenzeller J. 2004]

Face à ces évolutions des moteurs conventionnels, d'autres solutions alternatives pourront se développer en parallèle, comme l'hybridation et les nouveaux modes de combustion.

### ***1.5 - Les carburants***

Les carburants doivent eux aussi s'adapter. Actuellement les évolutions sont les suivantes :

- Pour les essences :
  - Poursuite de la diminution de la teneur en soufre afin de maintenir l'efficacité maximale du système de dépollution (50 ppm en 2005, 10 ppm en 2010)
  - Contrôle de la teneur en aromatiques
  - Contrôle de la teneur en oléfines
  - Contrôle de la volatilité
- Pour les carburants diesel :
  - Poursuite de la diminution de la teneur en soufre (catalyseur d'oxydation, filtre à particules, piège à NOx, catalyseur DeNOx)
  - Contrôle de la teneur en poly aromatiques
  - Contrôle de l'indice de cétane
  - Contrôle de la densité

Toutefois les différentes avancées technologiques des moteurs peuvent entraîner des modifications au niveau des carburants.

#### ***1.5.1 - Les essences***

L'injection directe, et plus particulièrement lorsqu'elle est couplée à des conditions de fonctionnement en mode stratifié peut induire :

- Une sensibilité accrue aux processus d'encrassement
- Une plus grande sensibilité à la composition chimique du carburant
- Un changement de comportement vis à vis de la volatilité

Le développement du down sizing et des moteurs suralimentés entraîneront :

- Une forte sensibilité à l'encrassement
- Une forte sensibilité au cliquetis

### 1.5.2 - Les gazoles

Comme nous avons vu précédemment, les émissions de NO<sub>x</sub> et des particules sont les points faibles des moteurs diesel. Les teneurs en composés poly aromatiques, l'indice de cétane et la densité sont déjà identifiés comme des paramètres clé pour l'amélioration du compromis NO<sub>x</sub> /particules. Les processus d'encrassement seront de plus en plus importants notamment au cours des injections précoces et de la post injection.

Avec l'augmentation significative des pressions d'injection et la diminution des diamètres des trous d'injecteur, la vaporisation et les processus d'initiation de la combustion seront modifiés, donnant plus d'importance à la composition chimique du carburant.

De plus, l'injection directe sous très haute pression pourrait amener quelques changements sur l'impact de l'indice de cétane et augmenter l'importance relative d'autres paramètres, tels la viscosité, la compressibilité et la tension superficielle, etc...

### 1.6 - Les solutions alternatives

Parallèlement à l'évolution des moteurs conventionnels, on assiste au développement de technologies alternatives, telles que les moteurs utilisant de nouveaux modes de combustion et les nouveaux axes de formulation des carburants.

#### 1.6.1 - Les nouveaux modes de combustion

Pour les moteurs, on assiste au développement de nouveaux modes de combustion tels que le CAI<sup>TM</sup> (Controlled Auto Ignition) pour les moteurs essence et la combustion diesel homogène aussi appelée HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ou LTC (Low température combustion. Ce type de technologies permet dans le futur de réduire les émissions de certains polluants, à la source, à un niveau proche de zéro. Ainsi, ils permettent de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> et de particules d'un facteur compris entre 10 et 100 par rapport au moteur conventionnel (figure n°35). Le principal problème de ces moteurs est que ces performances exceptionnelles ne sont obtenues que sur certaines plages de fonctionnement. Le challenge est donc d'étendre au maximum ces plages de fonctionnement, pour en tirer le plus large profit.

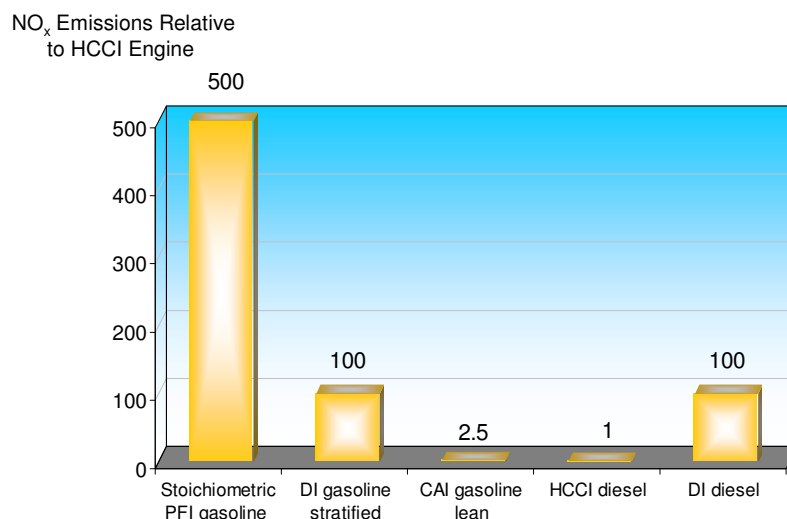


Figure 35: Comparaison des émissions brutes de NO<sub>x</sub> de différentes technologies (1500 rpm, 3 bar)

### ***1.6.2 - Les biocarburants***

Depuis la première crise pétrolière de 1973, les biocarburants ont été perçus par de nombreux pays comme une solution réaliste au problème de la dépendance aux ressources pétrolières. Le contre-choc pétrolier de 1986 et le maintien d'un coût de fabrication trop élevé ont ralenti leur développement.

Le contexte est aujourd'hui redevenu plus favorable pour les raisons suivantes:

La Commission Européenne (CE) a proposé de nouvelles législations pour favoriser l'utilisation des carburants alternatifs et plus particulièrement des biocarburants. Le plan d'action décrit une stratégie conduisant à rendre obligatoire la cible de 20% de "Renouvelables en 2020 en fixant un minimum de 10% de biocarburants dans le secteur des transports routiers. Il conclut que seulement trois options auraient le potentiel de réaliser individuellement plus de 5% de la consommation totale au cours des 20 années à venir :

- Les biocarburants, qui sont déjà disponibles,
- Le gaz naturel mais c'est une solution à moyen terme,
- Les piles à hydrogène ou à combustibles, mais à n'envisager que dans le long terme.

Deux directives ont été adoptées :

- La directive 2003/30/CE établissant un échancier pour l'introduction d'un volume minimal de carburants issus de la biomasse (biocarburant). De 2% en 2005, il faut atteindre 5.75% (en équivalent énergétique) des carburants vendus en 2010.
- La directive 2003/96/CE laissant la possibilité aux états membres d'adopter des fiscalités à taux réduits (voire suppression de l'accise) pour ces biocarburants.
- Ces deux textes viennent compléter la directive 98/70/CE qui autorisait déjà l'incorporation d'éthanol à hauteur de 5% volume, d'ETBE (Éthyl Tertio Butyl Éther) jusqu'à 15% volume dans l'essence et d'EMHV (Ester Méthylique d'Huile Végétale) jusqu'à 5% volume dans le gazole.

En France, les biocarburants bénéficient depuis 1992 d'une exonération partielle de la TIPP (Taxe Intérieure sur les Produits pétroliers), devenue depuis peu TIC (Taxe Intérieure sur les carburants), afin de compenser leurs surcoûts de production par rapport aux carburants traditionnels. Cette défiscalisation (article 265 bis A du code des Douanes) est accordée à des biocarburants produits par des unités ayant reçu un agrément après appel d'offre communautaire.

### **1.7 - Le contexte IFP**

En 2000, j'ai intégré le département "Carburants – Lubrifiants – Emissions", pour y mener des études "moteur". Par rapport, à la qualité de l'air, où nous avons développé un code de calcul pendant 10 ans, nous étions affectés à des études au fil des arrivées de contrats. Vous pouviez passer d'une étude sur moteur essence à une sur moteur diesel. Les sujets étaient très variés allant de l'optimisation d'un moteur pour un carburant donné, d'étude d'impact des propriétés et/ou de la composition des carburants, de tests de nouveaux systèmes de post traitement, au suivi de l'évolution d'une flotte de véhicules. Certains contrats étaient totalement confidentiels et ne peuvent être mentionnés ici.

Le département travaillait selon deux grands axes :

- Les carburants conventionnels : avec des études sur l'impact des propriétés physiques et de la composition des carburants sur les réglages des moteurs et sur les émissions de polluants
- Les biocarburants : impact de la concentration, de la nature des biocarburants sur les émissions de polluants et par la suite sur les réglages moteurs.

La première étude que j'ai opérée était le programme NeDeNeF, un programme Européen sur les carburants conventionnels. Ensuite, j'ai travaillé sur les biocarburants tels que l'Ester Méthylique de Colza (EMC), de l'éthanol, des carburants de type Fischer Tropsch, etc...En parallèle, j'ai conduit différentes études qui ont abouti à la formulation d'un nouveau biocarburant.

Dans les paragraphes suivants, je présenterai les résultats du programme NeDeNeF, je ferai une rapide synthèse des propriétés des biocarburants que le public aura le plus de probabilités d'utiliser. Enfin j'exposerai la démarche scientifique qui s'est concrétisée par la formulation d'un nouveau biodiesel.

## II - LE PROGRAMME NEDENEFF

### II.1 - Présentation du programme

NeDeNeF "*New Diesel Engines and New Diesel Fuels*", était un programme coordonné par l'IFP [*Jaecker-Voirol A. et al. 2004*]. Huit laboratoires Européens y participaient :

- FEV Motorentchnik GmbH & Co.KG ,
- Technical Research Center of Finland,
- National Research Council of Italy,
- Ethnikon Metsovion Plytechnion Athinon,
- Brunel University,
- Fortum Oil and Gas Oy, (Neste Oil)
- JRC Commission of the European Communities
- Aristoteleio Panepistimio Thessalonikis.

Le programme est ciblé sur les nouveaux moteurs diesel (pour des voitures et des camions) équipés des dispositifs d'injection haute pression (système à rampe commune "common rail" et injecteurs pompe). Ses principaux objectifs étaient de déterminer les besoins de ces nouvelles technologies, dans la limite de nouvelles caractéristiques de carburant et d'identifier quelques voies parmi les carburants alternatifs pour réduire des émissions de polluants.

Les paramètres carburants étudiés étaient :

- La densité,
- La viscosité
- La tension superficielle
- La compressibilité
- La teneur en oxygène

La matrice carburant était organisée autour de 8 carburants. Le carburant D1 était notre carburant de référence, c'était un gazole finlandais contenant moins de 20 ppm de soufre et formulé pour des conditions météorologiques plutôt estivales. Les 7 carburants avaient été formulés spécifiquement par Fortum pour étudier les propriétés pré citées. Un résumé de la matrice carburant est donné dans la table 2 :

		D1	D2	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Paraffines, mass-%,	(a)	40,1	40,1	53,0	33,5	40,7	37,5	46,2	40,8
Naphtenics, mass-%,	(a)	40,1	40,1	32,2	52,7	45,3	48,6	39,1	44,6
Aromatics, % mass	(a)	19,8	19,8	14,8	13,8	14,0	13,9	14,7	14,6
C/H ratio	(a)	6,1	6,1	6,0	6,14	6,14	6,14	6,04	6,07
Distillation, °C, 5%	(a)	208,0	208,0	208,7	219,9	194,1	227,2	210,8	210,5
Distillation, °C, 50%	(a)	270,2	270,2	246,0	299,1	223,2	319,4	273,4	261,3
Distillation, °C, 95%	(a)	347,9	347,9	311,8	347,2	301,1	380,2	340,5	344,1
Cetane number	(a)	53,3	54,4	53,3	56,1	50,9	57,5	54,8	54,7
Density, 15°C, kg/m3	(a)	833,7	833,7	817,2	839,3	818,8	837,7	827,7	830,0
Viscosity +40 °C, mm2/s	(a)	2,94	2,94	2,22	3,88	1,80	4,81	2,97	2,74
Surface tension + 20 C mN/m	(a)	28,0	26,5	28,1	29,4	28,1	29,7	28,8	28,9
Compressibility, 490 bar [x 10e-5 bar-1]	(b)	6,22	6,15	6,41	6,00	6,49	5,93	6,23	6,23

Table 2: La matrice carburants NeDeNeF – (a) mesures Fortum, (b) mesures IFP

Dans le programme NeDeNeF, l'IFP était en charge en plus de la coordination du programme, de réaliser des essais sur des moteurs et des essais sur véhicules.



## II.2 - Les essais moteurs

Nous devons étudier deux types de moteurs:

- L'un équipé de la technologie Common Rail, le moteur "CR"
- L'autre équipé d'injecteurs "pompe" haute pression, le moteur "IP"

### II.2.1 - Installation des moteurs au banc d'essais

J'ai commencé par l'étude du moteur "CR", c'était mon premier moteur. Heureusement pour moi, il était déjà installé au banc moteur, et venait de terminer une autre étude. Le technicien Mr J.C. Geffroy connaissait parfaitement son moteur et a été un excellent pédagogue. Il suffisait donc d'organiser les séquences des différents points de mesure, de planifier les différents essais, de définir les protocoles de changement de carburants. Nous devons faire varier pour chaque carburant, les pressions d'injection, les temps d'injection, le phasage de l'injection principale et de l'injection pilote, le taux d'EGR (recirculation des gaz d'échappement) pour différents points moteur représentatifs des réglages classiques des véhicules.

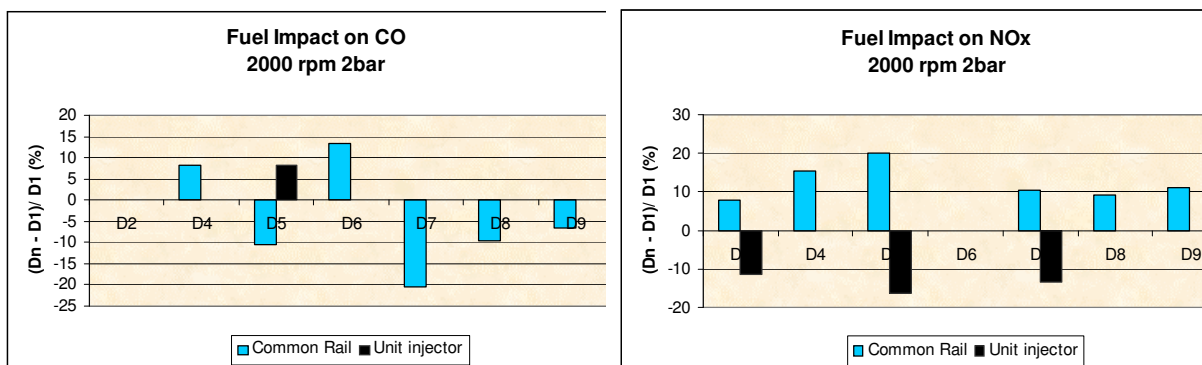
Par contre, pour le moteur "IP", les choses se sont un peu compliquées. L'IFP ne disposait pas de moteur injecteur pompe sur ses bancs d'essais. Un véhicule a été, en premier lieu, testé au banc à rouleaux, et son moteur a été installé banc moteur. Là encore, sans l'aide, le professionnalisme et aussi l'optimisme du technicien Mr C. Gunkel, nous n'y serions jamais arrivé.

### II.2.2 - Synthèse des résultats moteurs

Afin de pouvoir comparer les deux technologies moteur, et éviter les artefacts les carburants ont été testés dans le même ordre sur les deux moteurs. Le carburant de référence D1 a été testé au début, au milieu et à la fin du programme afin de vérifier que le moteur n'avait pas dérivé et pour nous permettre d'évaluer l'incertitude sur les mesures. Ainsi nous pouvions savoir si les écarts observés étaient significatifs. L'impact (FI) du carburant (Dn) a été évalué par comparaison avec le carburant de référence (D1) selon un pourcentage de variation calculé selon :

$$FI_{Dn} \% = (M_{Dn} - M_{D1}) / M_{D1} * 100$$

Un exemple des résultats est donné figure 36



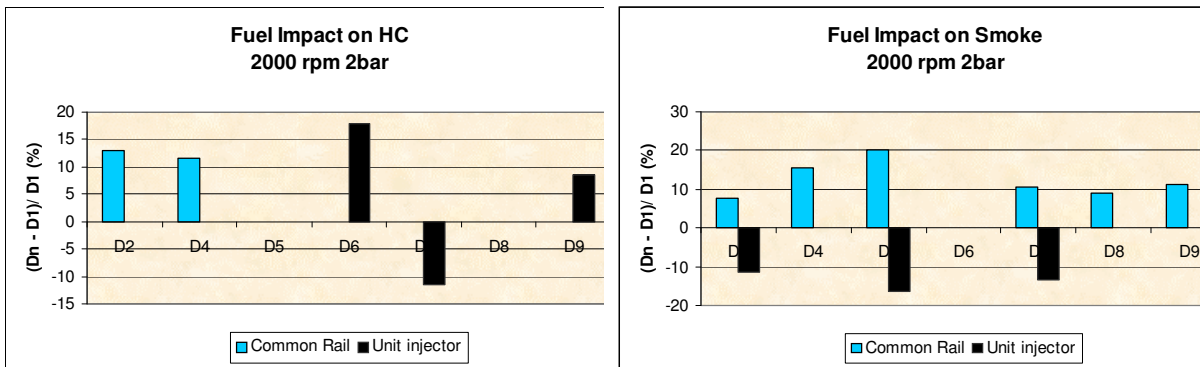


Figure 36 : Impact des carburants sur les émissions de polluants (2000tr – 2bar)

Les deux moteurs ne réagissent pas de la même façon aux variations des paramètres carburants. Le moteur common rail est beaucoup plus sensible aux variations que le moteur injecteur pompe. Ceci est probablement dû au fait que la pression d'injection des injecteurs pompe était bien supérieure à celle du moteur common rail. Notamment, nous avons pu montrer que l'influence de la tension superficielle (taille des gouttelettes de carburant) était d'autant plus forte que la pression était faible. A forte pression, elle devenait un paramètre secondaire. Il en va de même pour la viscosité. Par contre, la composition chimique du carburant devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la pression d'injection augmente. Il y a une compétition entre le délai d'auto inflammation physique lié en partie à la qualité de la pulvérisation et le délai chimique. (cf. figure 37)

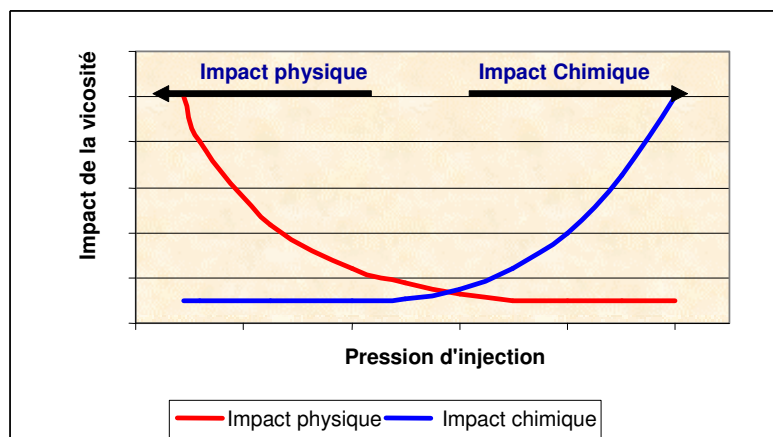


Figure 37 : Impact de la viscosité en fonction de la pression d'injection

La tension superficielle pourrait être un paramètre important à considérer, mais son impact dépend de la technologie du moteur et plus précisément de la pression d'injection. La tension superficielle a probablement un impact sur la taille des gouttelettes injectée dans la chambre de combustion. Cet effet pourrait retarder l'auto inflammation et diminuer les températures de combustion. Nous avons montré que la tension superficielle avait un impact important sur les émissions de NOx pour les faibles pressions d'injection. A plus forte pression ce sont les fumées qui deviennent sensibles.

La viscosité peut modifier la pulvérisation du carburant dans la chambre de combustion, modifie les conditions de combustion et les émissions de polluants. Augmenter la viscosité, accroît les émissions de particules pour les deux technologies, mais le moteur common rail est plus sensible aux variations.

La compressibilité modifie elle aussi les conditions d'injection, mais l'impact dépend de la technologie.

## II.3 - Les essais sur véhicules

### II.3.1 - Le protocole de mesures

Un véhicule représentatif de chaque technologie moteur a été testé au banc à rouleaux. Le véhicule équipé d'un moteur common rail était un véhicule de location, c'est à dire le véhicule de Monsieur tout le monde. Le véhicule équipé du moteur à injecteurs pompe était un véhicule d'occasion que nous avons acheté, car nous voulions tester son moteur au banc moteur. Comme les véhicules devaient être testés dans des conditions similaires, ils ont été vidangés avant les essais et le circuit d'huile a été rincé. Puis, après changement de l'huile et du filtre à huile, les véhicules ont roulé pendant 700 à 1000 km afin de vieillir le lubrifiant. Chaque changement de carburant, nécessitait une purge et un rinçage du circuit carburant ainsi que le changement du filtre carburant. Ce protocole de mesures peut paraître fastidieux, mais il nous permettait de nous assurer que les véhicules étaient testés dans des conditions identiques et qu'il n'y avait pas de possibilité de mélange des carburants. Les véhicules ont été testés sur le cycle NMEG classique en séparant les phases ECE et EUDC (cf. figure 38). Le carburant de référence a été testé en début, milieu et fin de campagne d'essais, pour valider les résultats et évaluer les incertitudes de mesures.

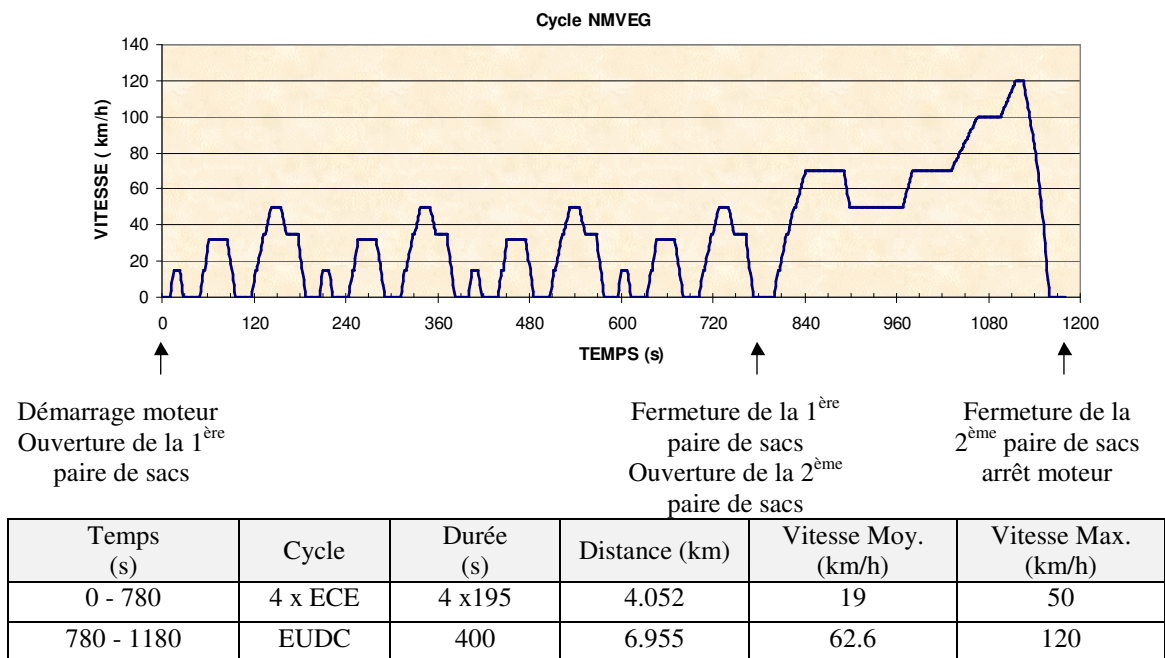


Figure 38: Le cycle NMVEG

### II.3.2 - Synthèse des résultats véhicules

Sur véhicules, on retrouve les mêmes tendances que sur moteur seul. Le véhicule équipé d'un moteur common rail est plus sensible aux variations de paramètres physiques des carburants que le véhicule équipé du moteur à injecteurs pompe.

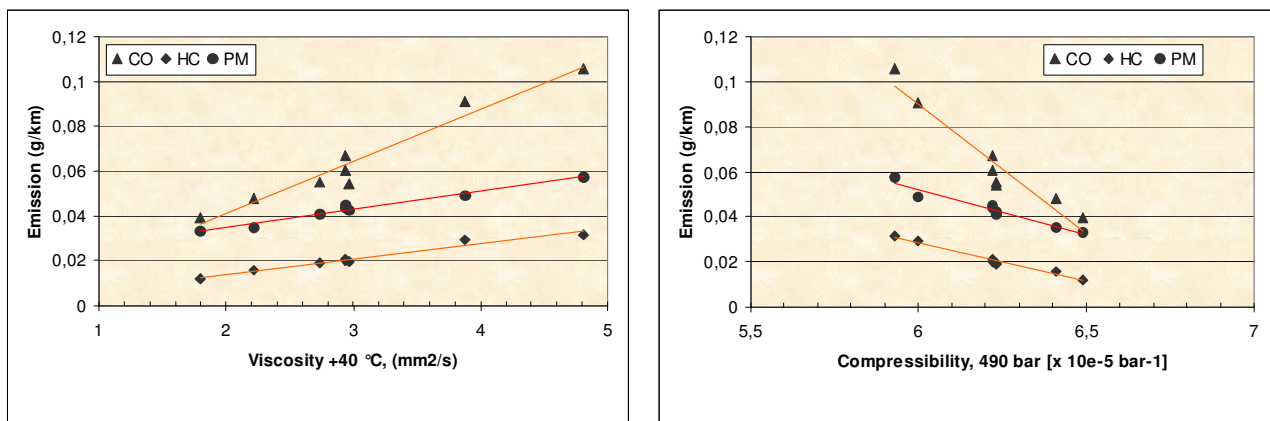


Figure 39 : Influence de la viscosité et de la compressibilité sur les émissions du véhicule équipé d'un moteur common rail

Notamment, le véhicule common rail est sensible aux variations de viscosité et de compressibilité. On enregistre même une dépendance linéaire pour les émissions de CO, HC, et de particules PM. Pour les deux véhicules, la compressibilité a un impact linéaire sur le nombre de particules de diamètres supérieur à 100nm. Plus la compressibilité augmente et plus le nombre de particules diminue. Ceci signifie que la compressibilité des carburants pourrait devenir un paramètre clé lorsque l'on prendra en compte le nombre de particules émises dans les normes d'émissions.

#### II.4 - Bilan de l'étude NeDeNeF

Cette étude m'a permis, dans un premier temps, de me familiariser avec le fonctionnement des moteurs. Si l'évaluation des véhicules se faisait quasiment toute seule, celle des moteurs demandait plus de réflexion. Notamment la mise au banc du moteur à injecteurs pompes s'est avérée plus longue et plus délicate que prévue.

Toutefois, nous avons pu montrer que certaines propriétés physiques des carburants qui ne sont pas régulées par les normes : la tension superficielle et la compressibilité pouvaient avoir un impact sur les émissions de polluants. Selon la pression d'injection, l'impact relatif des différentes propriétés du carburant n'est pas le même. Pour des fortes pressions d'injections, les effets des propriétés physiques s'estompent et la composition chimique du carburant devient plus importante.

L'avenir prévoit une tendance à l'accroissement des pressions d'injections afin d'avoir une meilleure pulvérisation des jets, donc il semblerait que la composition chimique des carburants devienne de plus en plus importante.

Dans ce contexte, on peut s'interroger sur l'impact qu'aura l'incorporation de quantités croissantes de biocarburants.

### III - LES BIOCARBURANTS

A travers les études "moteur – carburants", j'ai souvent testé des biocarburants, soit à travers des travaux qui leur étaient consacrés, soit parce qu'il nous était possible d'en glisser un ou deux dans le cadre d'études plus générales. La plupart de ces études se focalisaient sur l'optimisation des réglages moteurs et sur la quantification des émissions. Dans ce chapitre, je ferai une synthèse de tout ce que j'ai appris sur les principaux biocarburants, c'est à dire ceux qui sont déjà présents dans nos carburants ou ceux qui le seront dans un avenir proche. Ce sont aussi, bien évidemment ceux dont j'aurais aimé pouvoir étudier l'impact via la modélisation de la qualité de l'air.

### **III.1 - Les Huiles Végétales Directes (HVD)**

#### ***III.1.1 - Contexte législatif***

En France, les huiles végétales pures n'étaient pas reprises par l'arrêté du 22/12/78 modifié qui fixe la liste des carburants autorisés au regard des dispositions de l'article 265 ter du code des douanes. L'usage de ce produit pur ou en mélange dans le gazole, était donc interdit même dans des engins agricoles et sur le site de l'exploitation agricole. Toutefois, depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2007, la vente et l'utilisation d'huile végétale pure comme carburant agricole ou pour l'avitaillement des navires de pêche professionnelle sont autorisées. Les collectivités territoriales intéressées peuvent aussi être autorisées, à titre expérimental, à utiliser des huiles végétales pures dans leurs véhicules (hors transport de passagers) dès lors qu'elles signeraient des protocoles avec l'État. Ces protocoles précisent notamment les obligations de suivi des véhicules et de contrôles réguliers qui seront demandés aux utilisateurs, lesquels devront s'assurer de la compatibilité du carburant utilisé avec le moteur et du respect des exigences en matière d'émissions.

#### ***III.1.2 - Impact des HVD sur les moteurs***

Une importante littérature est consacrée à l'utilisation des huiles végétales dans des moteurs diesel. Dans la majorité des cas, il apparaît qu'une utilisation sans modification majeure du moteur n'est pas pérenne. Par exemple, [D.Clevenger et al. 1988], [C.S.Hawking et al 1983], [G.Vellguth et al. 1983] et [K.J.Suda 1984] ont montré que l'utilisation des huiles végétales était possible, mais qu'elle conduisait à une modification profonde des systèmes de combustion due à la formation de dépôts, à une forte dégradation des performances et des émissions polluantes du moteur, notamment dans le cas des moteurs à injection directe. Dans le cas des moteurs à préchambre, le comportement des huiles semble poser moins de problèmes, mais l'utilisation à long terme n'est que difficilement envisageable, toujours en raison de la formation de dépôts. Même sur ces moteurs anciens, des travaux réalisés à l'IFP ont montré un impact extrêmement négatif en terme d'émissions de polluants.

#### ***II.1.3 - Bilan des huiles végétales directes***

Compte tenu des risques de casse moteur l'usage des huiles végétales est à proscrire sur les moteurs de type common rail ou équipés d'injecteurs pompe. Pour les moteurs plus anciens, on ne peut que fortement déconseiller leur utilisation. Même les fabricants de tracteurs agricoles en déconseillent l'usage. Seul Deutz Fahr propose un modèle adapté.

### **III.2 - Ester d'Huile Végétale (EHV)**

L'utilisation des huiles végétales pures n'étant pas sans inconvénients majeurs, on leur préfère les esters d'huile végétale (EHV) ou ester d'acide gras (EAG), moins contraignants du point de vue de leur utilisation. En France, si l'usage du B5 (mélange contenant 5% de biodiesel et 95% de diesel) est banalisé, des travaux sont en cours en vue d'une évolution vers un taux d'incorporation de 10% volume. Certaines flottes captives et dédiées roulent au B30 en France, voir même au B100, en Allemagne, mais cette solution tend à disparaître. Aux Etats-Unis, on préfère le B20, mais pour des flottes dédiées.

#### ***III.2.1 - Impact moteur***

L'introduction d'EMHV de 5 à 50% n'a pratiquement pas d'incidence sur le déroulement de la combustion, le rendement ou les réglages moteur. La réduction de PCI volumique du biodiesel est parfaitement connue (-7% pour une utilisation pure). Elle conduit naturellement à un accroissement de la consommation et à une réduction de la puissance maximale atteinte, si la calibration du moteur n'est pas revue. En raison de la viscosité plus forte des EMHV [Montagne X 1998] et peut être aussi d'un possible encrassement des injecteurs, la pulvérisation du carburant peut être impactée. Il est possible d'avoir des difficultés pour vaporiser les plus grosses gouttes à basse température, et donc avoir une dégradation des démarrages à froid.

### **III.2.2 - Émissions de polluants**

Les EMHV contenant de l'oxygène permettent de limiter les hétérogénéités air/carburant et de réduire les émissions de particules. Cette diminution des émissions de particules est renforcée par le fait que les EMHV ne contiennent ni soufre ni aromatiques. Par contre, une légère augmentation des NOx est à prévoir avec ce type de carburant sur des technologies d'injection anciennes, la viscosité jouant alors directement sur le phasage de l'injection.

Sur moteur Euro II, l'introduction de 30% d'EMHV s'est clairement traduite par une réduction des émissions de particules, d'HC et de CO et par une diminution de l'opacité des fumées. En revanche, la nature des HC et les niveaux de NOx, HAP et aldéhydes ne sont pas affectés par l'ajout d'EMHV. La nature de l'oléagineux (tournesol ou colza) ne joue pas sur ces résultats. [UTAC 2003, Raux et al. 2000].

### **III.2.3 - Bilan des EMHV**

En conclusion, les EMHV apparaissent, à faibles teneurs, comme un carburant alternatif tout à fait conforme en terme de performances moteur, pouvant contribuer à la diminution des émissions polluantes (CO, HC, particules). Dans un avenir très proche, il devrait être possible de faire son plein de carburant avec du B10 (% en volume de biodiesel). Néanmoins, à plus fortes teneurs, l'attention doit être portée sur la formation accentuée de dépôts moteurs et la dégradation des propriétés du lubrifiant suite à sa dilution. Des intervalles de vidange raccourcis sont donc préconisés lors de l'utilisation d'EMHV. De plus, il faut s'assurer de la stabilité de l'EMHV.

## **III.3 - Le bio - éthanol**

Le bioéthanol provient des sucres (fermentation) ou de l'amidon (hydrolyse et fermentation) d'un grand nombre de plantes. On l'obtient en France principalement à partir du blé et de la betterave, aux États-Unis à partir du maïs, et, au Brésil de la canne à sucre. Le bioéthanol est aujourd'hui principalement incorporé à l'essence mais plusieurs précautions doivent être prises:

- L'éthanol (teneur < 10%) augmente la tension de vapeur du mélange, caractéristique des essences spécifiées pour des raisons sanitaires et environnementales, ainsi que pour le bon fonctionnement du moteur (démarrage). Pour compenser cette augmentation, le mélange doit donc se faire avec une essence typée dont la tension de vapeur est inférieure à celle des essences normales, essence dans laquelle les fractions légères auront été éliminées.
- L'éthanol accroît le caractère hygroscopique des mélanges et aura tendance à se mélanger très facilement à l'eau, conduisant à un phénomène de démixtion, l'éthanol se sépare alors du mélange essence -éthanol pour migrer vers l'eau résiduelle qui peut se trouver en fond de cuve par exemple. En conséquence, des précautions particulières doivent être prises pour le stockage des mélanges.
- La compatibilité des mélanges essence/éthanol avec les matériaux polymères, les élastomères et les métaux
- Les oléoducs transportent certes différents types de produits. Mais l'éthanol a tendance à s'adsorber sur les parois de par sa polarité, pouvant ainsi polluer les canalisations et se retrouver dans certains produits ne tolérant aucune trace de polluants (exemple des jets fuels), le mélange essence- éthanol ne peut donc pas y transiter. On doit donc livrer ces mélanges par camions dédiés ou bien réaliser les mélanges sur place.

Si des solutions pratiques existent, l'incorporation d'éthanol dans les carburants complique toutefois la tâche des distributeurs de produits pétroliers. C'est pour ces raisons que les pétroliers ont mis au point un dérivé de l'éthanol, l'ETBE (éthyl tertio butyl éther), parfaitement compatible avec l'essence et couramment utilisé. Dans ce schéma, l'éthanol est converti en ETBE par réaction sur l'iso butène, un produit de l'industrie

pétrolière, avant d'être mélangé à l'essence. Toutefois, le bilan CO<sub>2</sub> de l'ETBE est moins bon, son coût est plus élevé et sa fabrication dépend de la disponibilité de l'isobutène.

### III.3.1 Impact de l'éthanol sur un moteur à allumage commandé

#### a) Impact sur les émissions à l'échappement

On observe que l'incorporation de 5% d'éthanol dans l'essence, que ce soit sous la forme d'un mélange direct ou par reformulation du mélange, ne conduit pas à des variations significatives des émissions à l'échappement des véhicules testés [Jaecker-Voirol et al 2006]. Les quelques effets observés sont probablement liés à des perturbations du système de régulation de richesse lié à la présence d'éthanol. Ces perturbations apparaissent surtout lors des phases transitoires (accélération, lever de pied), ou lors des basculements de richesse entre richesse 1 et mélange pauvre, dans le cas des moteurs à injection directe, fonctionnant en mode stratifié. La consommation des véhicules n'a pas évolué autant que la variation de contenu énergétique du carburant en présence d'éthanol ne le laissait présager. Il semblerait que la présence d'éthanol conduise à un léger accroissement du rendement (notamment via le cooling effect). L'incorporation d'éthanol dans les essences entraîne un accroissement significatif des émissions d'acétaldéhyde.

Le remplacement de l'essence par du E85 entraîne une forte diminution des émissions de CO, de NO<sub>x</sub>, une augmentation des émissions d'acétaldéhyde issu de la décomposition de l'éthanol. Par contre il n'y a pas d'impact significatif sur les émissions de formaldéhyde. On enregistre aussi une diminution des émissions de benzène liée à la très faible teneur en composés aromatiques de l'E85. Les émissions de 1-3 butadiène, composé considéré comme toxique par l'EPA et fortement réactif vis-à-vis de la formation de l'ozone troposphérique sont elles aussi diminuées compte tenu de la faible teneur en oléfines de l'E85. Par contre, l'utilisation de l'E85 ne peut se faire qu'avec des véhicules ou des moteurs dédiés, appelés véhicules flexibles, dans lesquels de nombreuses modifications auront du être réalisées : remplacement des durites, métallurgie adaptée, cartographie d'avance allumage, injection) et de quantités injectées capables de s'adapter quelque soit le pourcentage d'éthanol.

#### b) Impact de l'éthanol sur les émissions par évaporation

L'ajout d'éthanol, jusqu'à 10%, dans une essence modifie sa volatilité qui est caractérisée par sa TVR (Tension de Vapeur Reid).

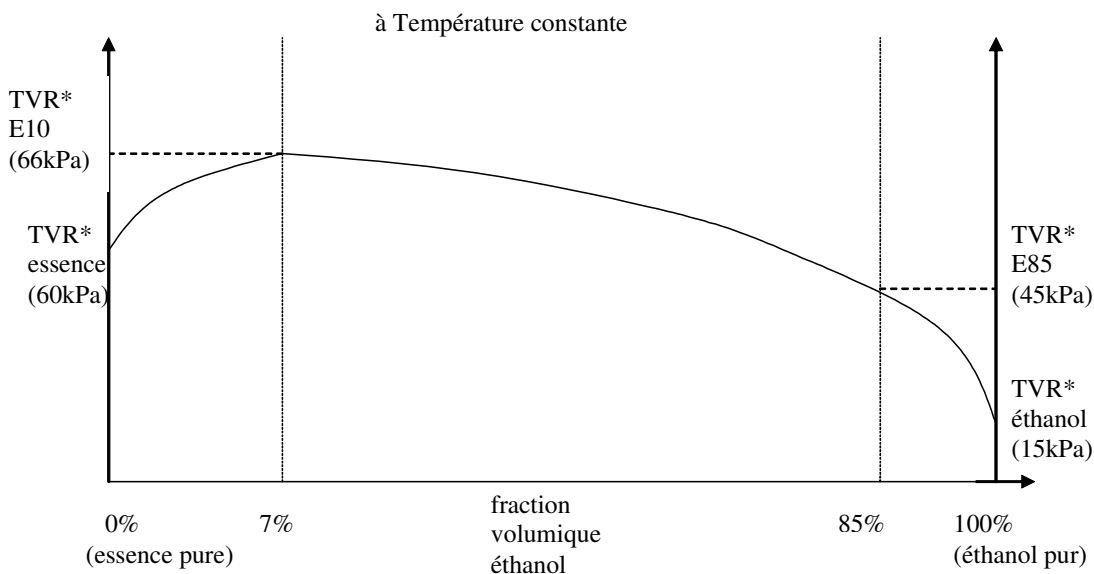


Figure 40: Tension de vapeur du mélange éthanol/essence en fonction de la fraction volumique d'éthanol

Les émissions par évaporation sont directement liées à la pression de vapeur des essences. Ainsi, une essence éthanolée de même TVR qu'une essence sans éthanol, conduira à des niveaux de rejets par évaporation comparables [Jaecker-Voirol 2006].

L'E85 confirme ces résultats à iso tension de vapeur, il n'y a pas de sur émissions liées à la présence d'éthanol [Kelly K.J. 1996, Benson J. D. 1995]. Toutefois, dans ces 2 cas, la nature des produits évaporés sera impactée, car l'éthanol forme des azéotropes avec de nombreux hydrocarbures. De plus, lorsqu'un véhicule a vu de l'éthanol, ce dernier s'absorbe dans tout le circuit carburant et par la suite les émissions par évaporation contiennent de l'éthanol même si le carburant n'en contient plus. [Jaeger-Voirol 2006]

### **III.3.2 - Émulsion éthanol – gazole : le "E-Diesel"**

Compte tenu de la demande grandissante en gazole, il serait beaucoup plus intéressant d'incorporer l'éthanol dans le gazole. Les premières études significatives portant sur l'utilisation de l'éthanol dans des moteurs diesel datent des années 80. La technique utilisée alors était alors la fumigation de l'éthanol à l'admission. Des combustions "violentes" et des difficultés dans le contrôle de l'injection, n'ont pas poussé les constructeurs à poursuivre dans cette voie. Dès les années 90, ils se sont orientés vers les émulsions éthanol / gazole, dont l'intérêt ne cesse de croître depuis 2000. Les publications font état d'essais avec des mélanges contenant de 5 à 30% d'éthanol couplés à un émulsifiant ou à un co-solvant, mais aussi d'utilisation d'éthanol pur moyennant l'ajout d'un additif améliorant l'indice de cétane notamment (rencontré sous la terminologie E95) [Letcher, 1983].

#### **a) L'impact sur le moteur**

La perte de puissance lors d'un fonctionnement au mélange éthanol/gazole, attendue du fait de sa plus faible densité énergétique de l'éthanol, est constatée mais les performances d'origines sont facilement atteignables par modification de la calibration (phasage d'injection et quantité injectée), du débit hydraulique des injecteurs ou de la pression d'injection [He B.Q. et al. 2004, Haupt et al. 2004]. Pour les démarrages et étant donné les mauvaises propriétés d'auto inflammation de l'éthanol, il est nécessaire d'accroître le rapport volumétrique de compression. La faible viscosité du produit accroît les pertes dues aux fuites internes dans la pompe haute pression et réduit considérablement le pouvoir lubrifiant. Ceci a pour effet un échauffement du produit ainsi qu'une gestion approximative des temps d'injection [Hansen et al. 2005, Merritt et al. 2005]. Il en résulte des instabilités moteur ou des problèmes de démarrage moteur chaud. De plus tout le circuit carburant doit être compatible avec l'éthanol pour éviter les problèmes de corrosion ou de perte d'étanchéité.

#### **b) Impact sur les émissions de polluants**

Au niveau des émissions, on note un consensus concernant la réduction des fumées, intérêt premier de l'utilisation de produits oxygénés dans le gazole. La forte teneur en oxygène de l'eDiesel et l'amélioration de la qualité de vaporisation du carburant (par la volatilisation de l'éthanol dès l'injection) conduisent à une forte diminution des émissions de particules. Ces réductions sont évaluées à 20-27% avec de l'eDiesel à 10%v d'éthanol pouvant atteindre (- 65%) à (-90%) avec de l'éthanol pur (E95).

Les résultats concernant la réduction des NOx sont variables selon la technologie moteur, le point de fonctionnement étudié mais également l'adaptation du moteur et de la calibration qui a pu être faite, ou encore l'utilisation d'EGR ou de systèmes de post-traitement [Jääskeläinen 2006]. Toutefois, la vaporisation de l'éthanol absorbe de l'énergie et réduit donc les températures de combustion de l'eDiesel. Lors d'un fonctionnement à l'éthanol pur, les NOx sont réduits à la source (-50%) du fait de cette forte chaleur latente de vaporisation [Haupt et al 2004].

Les résultats sont en revanche moins cohérents sur les émissions de CO et de HC [Jääskeläinen 2006, Hansen et al 2005].

Au niveau des polluants non réglementés, on enregistre une augmentation des niveaux de formaldéhyde (x1.6), probablement liée à une modification de la température des gaz d'échappement et d'acétaldéhyde (x 9.8), composé issu de la dégradation de l'éthanol. En revanche, il y a peu d'acroléine et de benzène [Haupt et al 2004].



### **III.3.3 - Bilan de l'E-Diesel**

L'E-Diesel apparaît comme une réponse convaincante aux problématiques de diminution des émissions polluantes tout en permettant la conservation des performances du moteur classique. Néanmoins, l'aménagement des infrastructures de stockage et de distribution constitue un grand frein à son utilisation.

### **III.4 - Gazoles de synthèse**

Les gazoles de synthèse, aussi appelés gazole "Fischer – Tropsch" en référence aux inventeurs de son procédé de fabrication, sont produits à partir de gaz de synthèse : CO et H<sub>2</sub> par des réactions formant des paraffines et des oléfines. Le procédé "Fischer – Tropsch", développé en 1920 en Allemagne, permet la synthèse de paraffines de longueur contrôlée. Les gaz de synthèse sont produits à partir de différentes origines :

- Issus du raffinage du pétrole. Le carburant final est appelé "Gaz To Liquid" (GtL) et ne peut pas être considéré comme un biocarburant.
- Issus de la gazéification du charbon. Le Coal to Liquid (CtL) n'est pas un biocarburant
- Issus de la décomposition de la biomasse. Le carburant final est appelé "Biomass To Liquid" (BtL). Il sera comptabilisé parmi les biocarburants

La commercialisation de ce carburant a connu deux grands pics liés à des événements géopolitiques majeurs : la fabrication en Allemagne durant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale et en Afrique du Sud suite à l'embargo lors de la période de l'Apartheid (ex charbon). En 1990 Shell relance la filière en construisant une usine en Malaisie (ex gaz naturel)

L'étape limitante du procédé est la gazéification de la biomasse. Aucune technologie spécifique biomasse n'est aujourd'hui arrivée au stade industriel. L'essentiel de la production est en fait issues de technologies utilisées au stade industriel pour le gaz naturel, le charbon ou le pétrole.

La synthèse Fischer – Tropsch nécessite l'utilisation de catalyseurs :

- Pour la production d'essence on choisira un catalyseur à base de fer,
- Pour le gazole et le kérosène, un catalyseur à base de cobalt

Les produits ainsi obtenus ne contiennent ni soufre, ni azote, ni aromatiques. Le gazole possède un indice de cétane de l'ordre de 70 très supérieur à celui exigé par les normes (> 51). C'est donc un carburant de très grande qualité pour les véhicules, très apprécié des motoristes. Toutefois, sa tenue au froid dépendra de sa composition et surtout du ration n – paraffines / i- paraffines

#### **III.4.1 - Impact sur les émissions**

Ce carburant est souvent présenté comme un carburant "propre" car il a un impact favorable sur tous les polluants.[Hochart et al. 1999] [Belot G. et al 2003]. Le rapport H/C élevé et l'absence de composés aromatiques contribuent à une réduction des émissions de particules (25 à 30 %). Cette diminution des émissions de particules est renforcée par la très faible teneur en soufre du carburant (faibles émissions de sulfates, molécules participant à la masse des particules).

Selon des données éditées par Shell, les carburants de FT peuvent générer des réductions d'émissions de 40-60% sur le CO, les HC, et les PM sur des voitures, et seulement 5-30% sur des moteurs de poids lourds

[Clark 2002]. Pour les NO<sub>x</sub>, seules de légères améliorations ont été vues avec les carburants FT, un contrôle moteur optimisé sera donc nécessaire.

### **III.4.2 - Bilan BtL**

Les BtL sont des carburants extrêmement propres qui peuvent être introduits dans tous les moteurs. Il faut cependant faire attention à son pouvoir lubrifiant faible, mais qui peut être ajusté avec l'addition d'additifs. Les étapes limitantes pour la fabrication de ce carburant sont la gazéification de la biomasse et la mise au point des process.

Certains gros moteurs marins peuvent utiliser directement le bio oil, produit intermédiaire issu du procédé de traitement de la biomasse avant gazéification. Quelques ferries fonctionnent avec ce carburant au Canada. Des essais ont été réalisés sur des utilitaires légers en Italie [Bertoli C. et al 2000].

### **III.4.3 - Les "Bio hydrocarbures" ou huiles hydrotraitées**

Comme cela a été vu précédemment les huiles végétales sont difficilement utilisables dans les moteurs, l'une des solutions proposées est de les transformer en ester. Une autre voie possible, consiste à hydrogéner les huiles végétales pour en faire un carburant ayant des propriétés proches de celles d'un gazole Fischer-Tropsch. Neste Oil Corporation a développé une première unité de fabrication à Porvoo en Finlande, d'une capacité de production de 170 000 t/an. Des sociétés telles que Petrobras, UOP ou ENI ont depuis développé leur propre procédé. Le produit issu du procédé Neste Oil est appelé NexBtL, en raison des similarités de composition chimique et de propriétés avec les carburants ex-procédés Fischer-Tropsch. Le produit issu des procédés d'hydrotraitement des huiles est plus généralement appelé HHVO (Highly Hydrotreated Vegetable Oils) ou "Bio Hydrocarbures".

Les propriétés du produit sont proches de celles d'un GtL : fort indice de cétane, faible densité, absence de molécules aromatiques et de soufre. Ces propriétés sont cependant extrêmement dépendantes de la composition de l'huile utilisée comme matière première du process.

De plus, de même que pour le BtL, des traitements complémentaires peuvent être appliqués au produit, tels que de l'hydrocraquage ou de l'isomérisation, dans le but d'améliorer ses propriétés à froid. L'indice de cétane de ces produits est alors plus faible, tout en restant à un niveau supérieur à celui d'un gazole classique.

En ce qui concerne les émissions polluantes, les résultats sont proches de ceux obtenus avec un BtL.

## **IV - ÉLABORATION D'UN NOUVEAU BIOCARBURANT**

Dans le département "Carburants – Lubrifiants – Emissions", beaucoup de recherches sont menées sur les biocarburants "classiques", mais nous avons aussi tout un volet recherche de nouveaux produits. Cela va de la recherche d'un nouveau composé à la formulation d'un nouveau carburant. J'ai mené à bien différentes études qui se sont finalisées par la formulation d'un nouveau biocarburant.

Ce travail s'est échelonné sur 6 ans, et a fait l'objet de deux contrats AGRICE. Trois brevets ont été déposés concernant ces travaux.

L'objectif de ce travail était dans un premier temps de réduire les émissions de particules des véhicules diesel via le carburant. Même si nous disposons de la technologie FAP "filtre à particules", réduire les émissions de particules à la source est toujours d'actualité. En effet, moins le moteur émettra de particules et plus les régénérations des FAP, très consommatrices d'énergie et parfois délicates à mener [Jaeger – Voirol et al 2005] pourront être espacées.

### **IV.1 - Les composés oxygénés**

L'incorporation de certaines molécules oxygénées dans les gazoles est une voie connue pour diminuer les émissions de particules des moteurs Diesel.

Nous avons identifié et testé toute une série de composés oxygénés potentiellement industrialisables et performants à des concentrations limitées dans le gazole par exemple de l'ordre de 5%.

Les produits ont été synthétisés par l'équipe de chimiste de B. Delfort (Division Raffinage Pétrochimie) et je les ai évalués sur véhicule au banc à rouleaux.

Les produits sont des alcools, des éthers, des acétals, des poly acétals, des carbonates ainsi que des produits issus de la biomasse tels que des corps gras fonctionnalisés par des fonctions acétals ou carbonates, des dérivés du glycérol et de l'alcool tetrahydrofurfurylique notamment des éthers, des acétals et des carbonates.

Au total, 41 produits et formulations ont été évalués, en les incorporant dans un gazole de référence à hauteur de 5 à 10% et testés sur le même type de véhicule. La comparaison des niveaux d'émissions de polluants réglementés (CO, HC, NOx, CO<sub>2</sub> et particules) avec ceux obtenus avec le carburant de référence pur, a permis de classer ces produits en terme de performance.

#### ***IV.1.1 - Conditions de tests***

Les véhicules ont été testés au banc à rouleaux ou châssis dynamométrique, et nous nous sommes placés dans les conditions définies par la CEE.

Afin de ne pas risquer de mélanger nos carburants, à chaque changement de gazole, la ligne carburant du véhicule était purgée avec le nouveau gazole d'essai. Le filtre à gazole était changé.

Le cycle de conduite retenu pour ces essais est le cycle MVEG modifié, appelé aussi NMVEG qui est utilisé pour caractériser les émissions des véhicules dans la norme EURO 2000. Sur ce cycle, le prélèvement des gaz d'échappement dans les sacs d'échantillonnage débute dès le démarrage du moteur et nous avons analysé chaque phase du cycle (ECE et EUDC) séparément.

Sur chaque phase du cycle, les émissions de NOx, CO, HC, CO<sub>2</sub> ont été mesurées selon les technologies suivantes :

- CO : Infra Rouge
- HC totaux : ionisation de flamme, détecteur FID
- NOx : chimiluminescence
- CO<sub>2</sub> : Infra Rouge

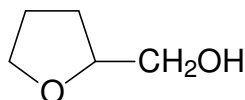
De même, les particules ont été prélevées, pour chaque phase, dans les gaz d'échappement dilués sur des filtres. La mesure par pesée de la masse de particules retenues, ainsi que la connaissance du taux de dilution et de la fraction de gaz prélevée permettent de déterminer les émissions de particules du véhicule.

#### ***IV.1.2 - Résultats***

Les résultats de l'évaluation sont résumés et comparés par famille de produits dans le tableau 9. Ils sont exprimés, pour chaque produit, en pourcentage de variation (réduction ou augmentation) de la masse de chacun des polluants par rapport au gazole de référence seul.

- Les alcools primaires linéaires en C8/C12 qui ont été testés n'ont eu que peu d'effets sur les émissions de particules. Ils ne présentent pas d'intérêt, hormis peut être celui de pouvoir remplacer 10% du gazole, ce qui peut être intéressant compte tenu des tensions au niveau de l'approvisionnement en carburant diesel.
- L'impact des éthers sur la réduction des émissions de CO et de HC (hydrocarbures) est très marqué, par contre il est faible ou neutre pour les particules. La quantité d'oxygène introduite dans le gazole par l'éther ne semble pas être le paramètre déterminant.
- Nous avons voulu tester des acétals car ils permettaient d'augmenter la teneur en oxygène par rapport aux éthers. Mais les acétals, évalués à 5% dans le gazole, n'ont pas été des candidats très performants.
- Les poly acétals permettaient d'augmenter le rapport O/C, cependant le niveau de réduction des émissions de particules ne s'en trouve pas sensiblement amélioré. Par ailleurs, à chaîne alkyle équivalente, leurs performances sur les émissions de CO et de HC sont inférieures à celles des éthers.

- Tous les carbonates d'alkyles évalués ont eu un effet significatif sur la réduction des émissions de particules. La quantité d'oxygène introduite dans le gazole via la fonction carbonate est ici directement liée au potentiel de réduction des particules. Les carbonates sont de bons candidats en vue de formulations, notamment le diéthyle carbonate. Il est préparé à partir d'éthanol selon une technologie qui pourrait être améliorée pour disposer d'un produit économique.
- Les éthers étant très efficaces pour réduire les HC et le CO, et les carbonates étant très performants sur les particules, nous avons pensé associer les deux formules en espérant une synergie entre les composés. Les résultats n'ont pas montré de synergie, les émissions de polluants étant plutôt moyennées.
- Les esters méthyliques de colza sont compatibles avec les gazoles et la technologie Diesel, et à ce titre, utilisés comme base pour gazole. A un taux d'utilisation élevé (30% dans le gazole), ils induisent une baisse sensible des émissions de particules. On souhaitait pouvoir renforcer ces performances en greffant sur des corps gras une fonction chimique oxygénée supplémentaire de type acétal ou carbonate, réputée efficace pour diminuer les émissions de particules. Mais, aucun des produits évalués ne présente d'intérêt. La plupart sont même la cause d'une augmentation des émissions de polluants.
- Les dérivés de l'alcool tétrahydrofurfurylique sont aussi des produits qui peuvent être considérés comme ex biomasse. L'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA)



est obtenu industriellement par hydrogénation du furfural, qui peut être produit à partir de la biomasse résiduelle lignocellulosique. Il est soluble dans le gazole et a pu être évalué tel quel. D'autres composés (acétals, carbonates) ont été évalués à 10% dans le gazole. Ils sont très performants pour réduire les émissions de particules par contre, ils sont trop pénalisants vis à vis des autres polluants.

- Le glycérol (ou glycérine) est un produit formé lors de la transestérification des huiles végétales. La fabrication des EHV (Esters d'Huile Végétale) étant amenée à se développer, trouver un débouché, pour ce surplus de glycérol est fondamental pour la filière des esters d'huiles végétales. L'idée était de transformer le glycérol, non miscible dans le gazole, en un composé qui le soit et qui permette de réduire les émissions de particules. Ces composés, éthers, acétals et carbonates de glycérol de structures très différentes présentent tous d'excellentes propriétés quant à la réduction des émissions de particules. Leur impact sur les autres polluants est neutre ou peu pénalisant pour les meilleurs d'entre eux.

Famille de composés	Nb. de Composés testés	Taux Dans gazole %vol	% de variation de la masse de polluants			
			Particules	CO	HC	NOx
Alcools R-OH	5	10	-7 à +2	-6 à +10	-7 à +6	+2 à +5
Ethers R-O-R	3	5	-5 à +4	-13 à -19	-6 à -16	-2 à +3
Acétals R-CH (OR') <sub>2</sub>	6	5	-13 à -2	-16 à -2	-12 à -1	-1 à +2
Poly acétals R- (OCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OR	2	5	-15 à -3	-13 à -4	-9 à +3	-5 à +2
Carbonates R-CO <sub>3</sub> -R	5	5	-18 à -6	-5 à +19	-1 à +18	-3 à +6
Formulation Ethers - Carbonates	2	5	-10 à -9	-5 à +5	-22 à -8	-10 à -6
Dérivés de corps gras	5	10	-9 à +12	-15 à +40	-8 à +30	-2 à +5
Dérivés de l'alcool THFA	4	10	-29 à -17	+17 à +59	+6 à +26	+1 à +5
Dérivés du glycérol	7	5	-11 à -24	+7 à +37	-1 à +20	-4 à +9

Tableau 9 : Impact des composés oxygénés sur les émissions de polluants

#### IV.1.3 - Conclusions sur les produits oxygénés

Après un large screening de composés oxygénés, nous pouvons conclure que certaines familles de composés sont plus intéressantes que d'autres vis à vis de la réduction des polluants. Le pourcentage d'oxygène dans le carburant, s'il est un facteur très important n'est déterminant. En effet, la structure chimique de la fonction oxygénée est fondamentale (cf figure 41). C'est seulement au sein d'une même famille de composé, que la teneur en oxygène redevient le facteur clé (cf. figure 42)

Une seconde conclusion s'imposait. Il était possible de transformer du glycérol en divers composés oxygénés, miscibles dans le gazole. De plus ces composés avaient des propriétés très intéressantes vis à vis de la réduction des émissions de particules.

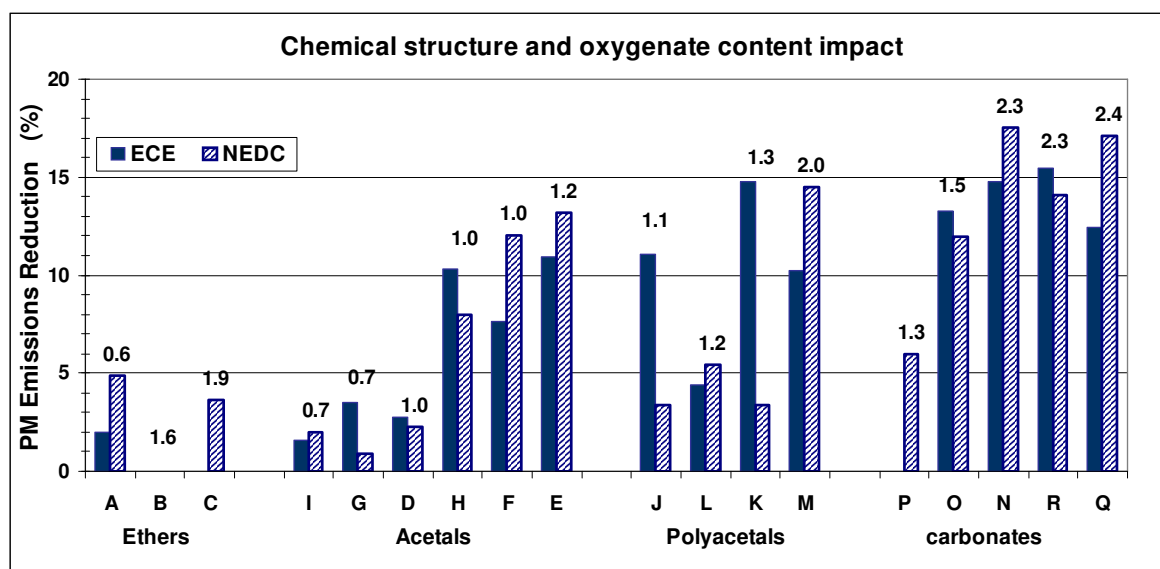


Figure 41 : Impact de la structure chimique et du contenu en oxygène

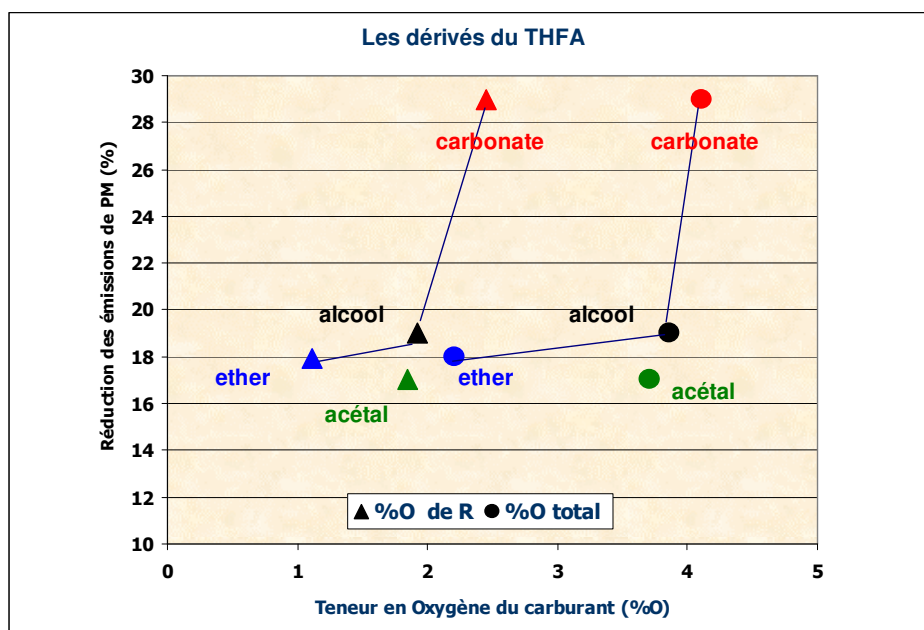


Figure 42: Comportement des dérivés de l'alcool tétrahydrofurfurylique

#### IV.2 - Recherche du meilleur dérivé oxygéné du glycérol

Comme on l'a vu précédemment, les dérivés du glycérol ont un réel impact sur les émissions de particules sans pour autant pénaliser les autres polluants. De plus il y a un enjeu économique majeur à trouver un débouché à la glycérine formée au cours de la fabrication du biodiesel. En cas de surabondance de la glycérine, son cours risque de s'effondrer, augmentant les prix du biodiesel et pénalisant toute une filière. Nous avons synthétisés un total de 12 dérivés du glycérol notamment des acétals et des éthers, parmi lesquels seuls 9 se sont avérés suffisamment solubles dans le gazole pour être mélangés à hauteur de 5% en volume.

Ces composés ont été évalués sur des véhicules Euro 2 et des véhicules Euro 3, flirtant avec les normes Euro 4, et nous nous sommes focalisés sur les émissions de particules et de NOx. Les véhicules étaient équipés de catalyseurs d'oxydation et les émissions de CO et d'HC étaient très faibles.

Les dérivés du glycérol ont été mélangés dans deux gazoles de référence (BF<sub>1</sub> et BF<sub>2</sub>), se distinguant principalement par leur teneur en soufre (289 ppm pour RF<sub>1</sub> et 35 ppm pour RF<sub>2</sub>). Les véhicules Euro 2 ont été testés avec les mélanges RF<sub>1</sub> et les véhicules Euro 3 avec RF<sub>2</sub>.

Caractéristiques des dérivés du Glycérol					Caractéristiques des carburants testés				
	Composé principal	Obtenu par réaction du glycérol avec	O% (%m)	Densité (kg/m <sup>3</sup> )	%vol dans RF	C% (%m)	H% (%m)	O% (%m)	Densité (kg/m <sup>3</sup> )
GBA	Glycérol Butyl Acétal	Butyraldéhyde	33.6	1055	5% RF <sub>1</sub>	84.4	13.2	2.1	847
					5% RF <sub>2</sub>	84,3	13,3	2,4	850
					10% RF <sub>2</sub>	82.4	13.1	4.4	863
GBAC	Carbonate de Glycérol Butyl Acétal	1) Butyraldéhyde 2) Diéthylcarbonate	36.4	1100	5% RF <sub>1</sub>	85.7	13.1	1.6	852
GEA	Glycerol Ethyl Acétal	Di Ethoxy 1.1 Ethane	36.7	1076	5% RF <sub>1</sub>	84.2	1.31	2.4	849
					5% RF <sub>2</sub>	84.0	13.2	2,6	853
GFTBE	Glycérol Formal ter Butyl Ether	1) Formaldéhyde 2) Isobutène	30.4	995	5% RF <sub>2</sub>	84,5	13,2	2,4	850
GFEA	Glycérol Formal Ethyl Acétal	1) Formaldéhyde 2) Diéthoxyméthane	40.8	1060	5% RF <sub>1</sub>	84.0	13.1	2.6	847
GF-O	Glycerol Formal Oleate	1) Formaldéhyde 2) EMC	6.5	959	5% RF <sub>2</sub>	85,2	13,3	0,7	847
GF-L	Glycérol Formal Laurate	1) Formaldéhyde 2) Me Ester C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub>	21.2	970	10% RF <sub>2</sub>	83,8	13,2	2,7	855
GTBE	Glycérol ter Butyl Ether	Isobutène	25.0	917	5% RF <sub>1</sub>	85.8	13.1	1.3	848
					5% RF <sub>2</sub>	84,6	13,4	1,6	845
diGTBE	di-Glycérol ter Butyl Ether	1) Glycérol condensation 2) Isobutène	25.9	959	10% RF <sub>2</sub>	84,8	13,4	2,0	845
GTBEC	Carbonate de Glycérol ter Butyl Ether	1) Isobutène 2) Diéthylcarbonate	28.3	960	5% RF <sub>1</sub>	85.7	13.1	1.6	852
GPAC	Carbonate de Glycérol iso Propyl Acétal	1) Acétone 2) Diéthylcarbonate	39.8	1140	5% RF <sub>1</sub>	84.0	13.1	2.7	851
EMC	Ester méthylique de colza	-	11.3	880	10% RF <sub>2</sub>	84.7	13.3	1.5	848

Table 3: les caractéristiques des différents composés du glycérol et des carburants testés

#### IV.2.1 - Résultats

##### a) Les véhicules Euro II

Pour ces véhicules, le dérivé du glycérol le plus efficace serait le mélange contenant avec 5% GTBEC, il réduit les émissions de particules d'environ 25%. Ce dérivé est très intéressant du point de vue de la réduction des émissions de polluants mais sa synthèse deux étapes, alors qu'il n'en faut qu'une seule pour faire le GTBE. Cette étape additionnelle implique un coût de fabrication plus élevé et pénalise le composé au niveau des émissions de CO<sub>2</sub> du puits au réservoir. Il pourrait être plus intéressant d'augmenter le volume de GTBE dans le mélange. De la même manière, car il n'y a aucune différence significative entre l'impact du GBA ou du GBAC, le GBAC est donc éliminé d'office. De même, on élimine GEA et GPAC ont besoin

d'une étape supplémentaire dans leur synthèse. Pour les émissions de NOx, seulement GEAF-5%, GEA-5% ont l'impact significatif. Après le premier criblage, trois dérivés de glycérol peuvent être retenus: GTBE, GBA et GEA.

### b) Les véhicule Euro III

Avec les véhicules Euro III, les réductions des émissions de particules sont moins importantes que pour les véhicules Euro II, les niveaux de base étant beaucoup plus faibles. Le GEA qui était un très bon candidat avec les véhicules Euro II, n'a pas d'impact significatif sur les particules. Le GTBE (5%) a le même impact que le carburant contenant 10% EMC. Avec un mélange contenant 10% de GTBE on pourrait atteindre une réduction de l'ordre de 20% des émissions de particules. Le meilleur dérivé est sans contexte le mélange avec 10% GBA2, avec une réduction de 30%. GBA1 et GBA2 diffèrent seulement par leur processus de purification qui semble être très important. Pour les émissions de NOx, excepté GEA et diGTBE, les composés n'ont pas d'impact significatif.

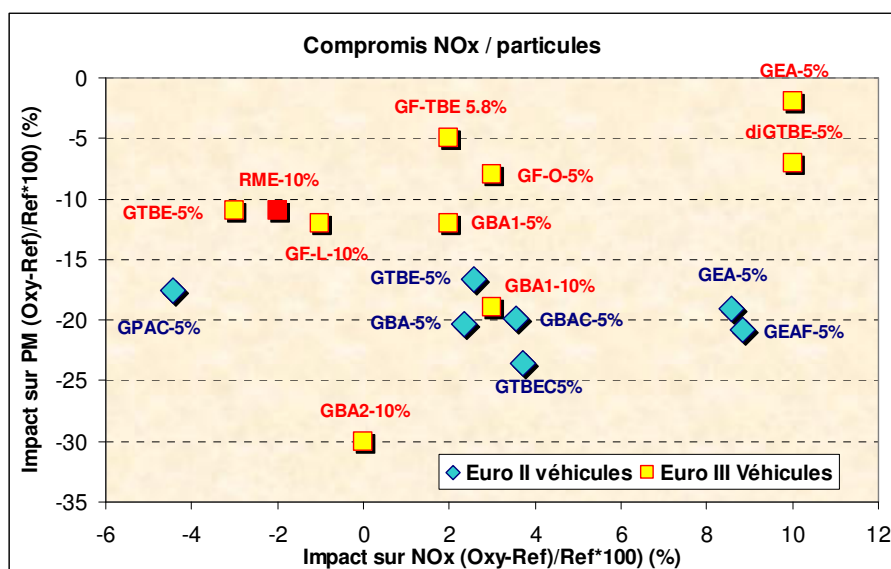


Figure 43 Impact des dérivés du glycérol sur les émissions de NOx et de particules

### c) Bilan

Parmi les dérivés de glycérol, il semble qu'un mélange contenant 10% de GTBE ou de GBA puisse pour réduire les émissions de particules de plus de 20% sans trop pénaliser les émissions de NOx.

D'un point de vue économique, il semblerait que le coût de fabrication du GBA soit le double de celui du GTBE [Delfort et al 2004]. Ce coût élevé condamne sans appel le GBA. Après de nombreux tests, le GTBE a été retenu comme étant le dérivé du glycérol qui avait le plus de potentiel en vue d'une formulation gazole.

## IV.2.2 - Validation du GTBE

Afin de nous assurer que le GTBE ne présentait pas de problèmes majeurs pour les moteurs diesel, nous avons engagé une campagne d'essais sur banc moteur. Ces essais ont confirmé que l'addition de 10% de tertio butyl éther de glycérol, permettait de diminuer les émissions de particules sans pénaliser les autres polluants. De plus, le GTBE modifie la nature des particules car elles présentent une fraction soluble plus importante qu'avec le carburant de référence. Il permet de diminuer les émissions de HAP, que ce soit les HAP totaux ou les HAP individuels. Du point de vue des aldéhydes, le GTBE n'augmente que légèrement les émissions de formaldéhyde sur certains points de fonctionnement. Les autres aldéhydes restent au même niveau que pour le gazole de référence. Le GTBE permet d'optimiser les réglages moteur (avance à l'injection) pour réduire de 15 à 20% les émissions de NOx sans augmentation des fumées par rapport au carburant de référence.



Enfin, dans un but exploratoire, afin de formuler des gazoles futurs plus adaptés à des nouveaux modes de combustion, des essais ont été réalisés sur un moteur diesel fonctionnant en mode HCCI. Cette nouvelle technologie moteur devrait émerger progressivement dans 5 à 10 ans. Pour un moteur HCCI, l'ajout de 10%v de GTBE permet d'améliorer de 16% la plage de fonctionnement en mode HCCI.

L'intérêt de l'incorporation du GTBE dans le gazole ne se limite pas aux performances apportées par le produit en terme de réduction des émissions de particules, mais réside aussi dans le fait que le glycérol introduit via le GTBE participe à la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> et soit considéré comme un biocarburant dans le contexte de la directive européenne.

### IV.3 - Formulation d'un nouveau biodiesel

Toutefois dans le cadre une incorporation de GTBE dans le gazole, il fallait que celle-ci soit simple. En effet les pétroliers incorporant déjà de l'EMC, l'ajout de GTBE risquait de ne pas avoir le succès voulu. Il fallait que le GTBE soit incorporé de la même façon que l'EMC, et si possible en même temps. Nous avons donc décidé de formuler un nouveau biodiesel contenant de l'EMC et du GTBE. Le GTBE préparé sera rajouté aux EMC pour constituer un "biodiesel formulé" dans des conditions de formulation permettant à ce mélange de répondre au mieux à la définition de "biodiesel" telle qu'elle est précisée par la norme européenne EN14214. Cette condition est nécessaire afin de s'affranchir d'une opération de qualification longue et coûteuse. (cf. figure 44)

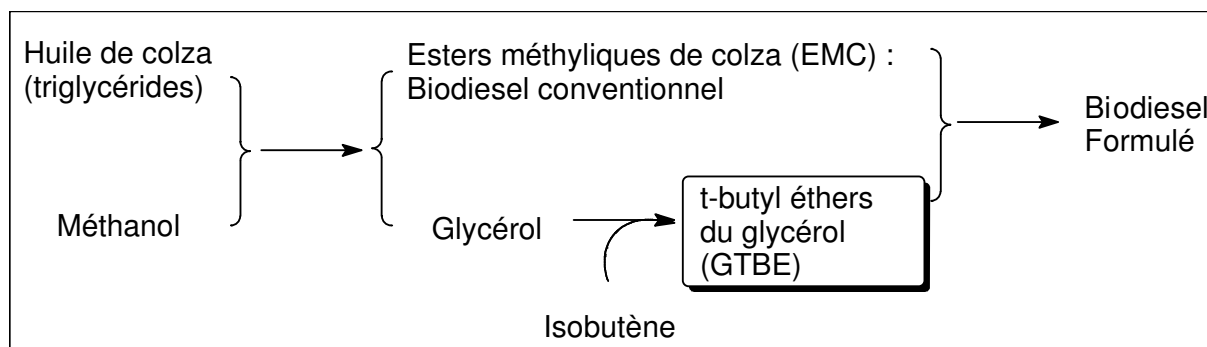


Figure 44: Schéma de la démarche proposée

Si tout le glycérol issu d'une unité de transestérification d'huile de colza par le méthanol était éthérifié en t-butyl éther du glycérol (sur la base d'une composition moyenne équivalente à du di t-butyl éther, ce qui est le cas ici) puis re-associé au biodiesel, la composition en masse du biodiesel ainsi formulé serait de 82% d'EMC et de 18% de GTBE. Il s'agit là d'un cas idéal intégrant la totalité du glycérol co-produit.

Dans un premier temps, nous avons étudié la formulation de GTBE dans de l'EMC afin de définir la concentration de GTBE qui permettait de respecter au mieux les spécifications fixées par la norme EN14214. Le domaine de concentration GTBE/ [GTBE+EMC] étudié était compris entre 0 et 18%. (cf figure 45)

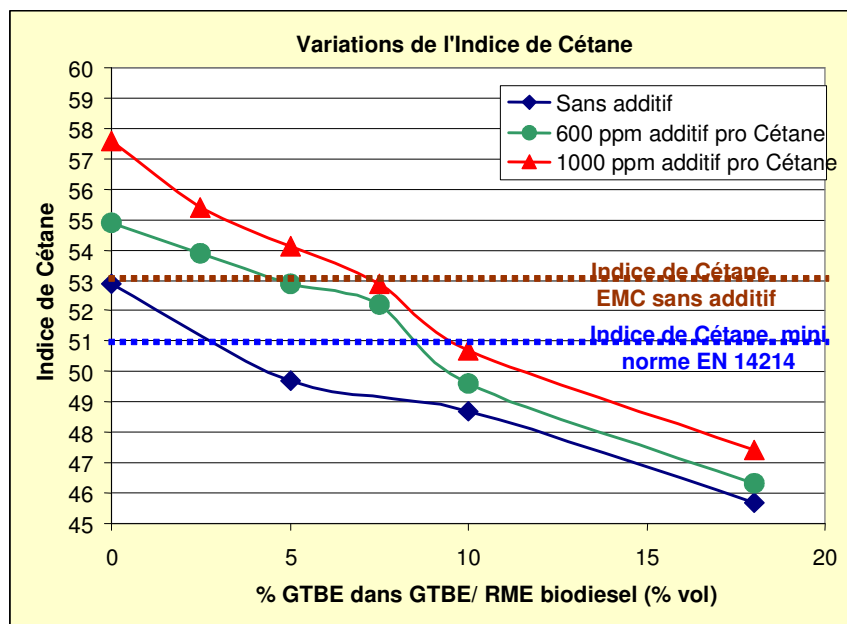


Figure 45 Recherche d'une formulation compatible avec la norme EN14214

La formulation la mieux adaptée à la norme EN14214 contient 92.5 % EMC + 7.5 % GTBE + 1000 ppm pro cétane, avec un GTBE dont la composition avait été au préalable optimisée, afin de minimiser les ajouts d'iso butène, tout en conservant un GTBE soluble dans le gazole.

#### IV.4 - Validation du nouveau biodiesel

Une campagne complète de validation a été menée. Nous avons comparé les performances sur moteur et sur véhicule des trois carburants suivants :

- Un carburant de référence
- Le carburant de référence additionné de 5% d'EMC
- Le carburant de référence additionné de 5% du nouveau biodiesel

##### IV.4.1 - Validation sur moteur

Sur banc moteur, nous avons mis l'accent sur les procédures d'encrassement des injecteurs. En effet un point clé à vérifier était que ce nouveau biodiesel n'augmentait l'encrassement des injecteurs, ce qui aurait pu perturber l'injection du carburant et le bon déroulement de la combustion. Ce phénomène aurait pour conséquence une modification des émissions à plus ou moins long terme. Nous avons défini des stratégies moteurs permettant d'amplifier la formation de dépôt sur les nez d'injecteur et comparer l'impact des différents carburants. La procédure de tests entraînait une baisse du couple de 6% avec le carburant de référence. Nous avons pu montrer que vis à vis de l'encrassement des injecteurs, on ne voyait pas de différences de comportement entre les trois carburants. D'un point de vue "moteur" il n'y a pas d'inconvénient à incorporer du GTBE dans du biodiesel.

##### IV.4.2 - Validation sur véhicule

Des résultats identiques ont été trouvés lors de tests sur véhicule. L'utilisation sur véhicule du biodiesel EMC + GTBE ne présente pas d'inconvénients. Au niveau des émissions de polluants réglementés, l'ajout du GTBE semble être plus intéressante que l'ajout d'EMC seul. En effet, on enregistre une baisse des émissions de CO, CO<sub>2</sub>, HC, Particules, seule la consommation est plus importante qu'avec l'EMC seul. De même, les émissions de NO<sub>x</sub>, bien que supérieures à celles du carburant de référence, sont plus faibles qu'avec l'EMC.

Pour les polluants non réglementés, on ne voit pas de différence avec le carburant de référence hormis une légère augmentation des composés carbonylés. Toutefois le potentiel de formation d'ozone n'en est pas affecté.

Au niveau de la granulométrie de particules, on n'observe pas de variations notoires liées à l'utilisation des biodiesels.

#### **IV.4.3 - Bilan des essais**

L'utilisation d'un gazole formulé avec 5% d'un biocarburant constitué de 7.5% de GTBE et de 92.5% d'EMC additivé de 1000ppm d'additif pro cétane, ne présente pas d'inconvénients techniques. La décision d'utiliser du GTBE dans la formulation des gazoles sera donc gouvernée par des critères économiques, notamment la rentabilité par rapport à d'autres filières de transformation du glycérol (cosmétique, alimentation animal, chimie, etc....).

## **V - BILAN DES ÉTUDES ADÉQUATION MOTEUR - CARBURANT**

Au cours de ces sept années de recherche dans le domaine des moteurs et des carburants, j'ai bien sûr du apprendre à travailler avec un moteur comme moyen expérimental. Mais j'ai aussi compris que la mesure des polluants dans les gaz d'échappement n'était pas une science exacte et que de nombreux paramètres pouvaient modifier les émissions de polluants.

Sur un même moteur, rien qu'en changeant de carburant, tout en restant dans les limites fixées par les spécifications, on peut faire varier les émissions du simple au double. Au niveau de la spéciation des hydrocarbures, je me suis aperçue que les variations que j'avais testées [Jaecker – Voirol et al, 19] étaient beaucoup trop limitées. En effet, sur un même véhicule testé sur le cycle MVEG, les teneurs en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont déterminées à 50% près.

Une conclusion s'imposait, les variations des émissions des véhicules que nous avons testées, notamment dans le cadre de la modélisation de la région Lyonnaise étaient très en dessous de la vérité.

D'autre part, avec la montée en puissance des biocarburants et le durcissement des normes d'émissions, l'impact de la composition chimique du carburant sera de plus en plus important. De plus en plus, il faudra avoir accès à la composition chimique fine des gaz d'échappement pour le dimensionnement d'un système de post traitement, pour optimiser la régénération d'un FAP, pour identifier et réduire les émissions d'un moteur froid, etc .... Il faudra connaître avec précision la nature et le nombre de particules.

Pour toutes ces raisons, j'ai demandé à me rapprocher du laboratoire d'analyses de la pollution automobile. J'en ai été nommée responsable en juin 2007.



**OBJECTIFS ET PROJETS POUR LES**  
**PROCHAINES ANNÉES**



Travaillant à l'IFP, je ne suis pas totalement maître de mon avenir, car il s'inscrit dans le cadre d'une stratégie générale.

Seuls les travaux envisagés dans le cadre du laboratoire d'analyses Pollution Automobiles peuvent être caractérisés d'objectifs pour les prochaines années. Les autres thèmes n'en sont qu'au stade du projet et peuvent être le resteront-ils.

## **I - LABORATOIRE D'ANALYSES POLLUTION AUTOMOBILES**

En juin 2007, j'ai été nommée, à ma demande, responsable du Laboratoire d'analyses Pollution Automobiles. C'est donc dans ce contexte que j'envisage mon avenir. Ce laboratoire réalise toutes les mesures de polluants non réglementés de la division. Nous sommes chargés de mesurer les spéciations des hydrocarbures dans les gaz d'échappement des véhicules ou des moteurs. Nous mesurons aussi les aldéhydes et les cétones, composés très réactifs vis-à-vis de la formation de l'ozone. Nous avons aussi une très grosse activité sur la mesure des particules : granulométrie, composition, quantification des HAP. Ce domaine est en pleine évolution, car il faut pouvoir mesurer de plus en plus de composés. Toutefois, les véhicules émettent de moins en moins de polluants et les techniques de mesures doivent être de plus en plus précises. Les normes d'émissions devenant de plus en plus strictes pour les véhicules, les polluants se retrouvent à l'état de trace parfois même leur concentration est inférieure à celle dans l'air ambiant. A titre d'exemple, il n'est pas rare de mesurer moins de particules à la sortie d'un véhicule équipé d'un FAP que dans l'air de dilution, il en va de même pour certains hydrocarbures.

Les biocarburants vont nécessiter le développement de nouvelles méthodes de mesures. Si les véhicules sont alimentés avec de l'éthanol, il devient naturel de vouloir le mesurer à l'échappement, ou au moins s'assurer qu'il ne va pas perturber les méthodes traditionnelles d'estimation des polluants. On peut citer notamment la problématique de la mesure par FID des HC fortement oxygénés, dont on sait qu'elle sous-estime les concentrations des échantillons analysés.

Les biocarburants modifient la structure et la composition des particules, ce qui peut avoir un impact sur la régénération des FAP. Certains auteurs pensent qu'ils pourraient favoriser la formation des nitro HAP. Même si cette hypothèse reste à vérifier, cela signifie que nous allons devoir mesurer ces composés. Il est donc à prévoir que les biocarburants vont entraîner un surplus d'activité pour notre laboratoire, ainsi que le développement de nouvelles méthodes.

De même, les nouveaux systèmes de post traitement tels que l'injection d'urée, vont nécessiter les développements de mesures de l'ammoniac, les bilans d'azote vont être plus difficiles à faire.

Les conditions de prélèvements deviennent, elles aussi, de plus en plus sophistiquées. Les motoristes ont de plus en plus de mal à réduire les émissions car elles sont déjà extrêmement faibles et il devient crucial de pouvoir réaliser des mesures dans des conditions particulières (mesures dans la chambre de combustion, dans le circuit EGR, en amont et en aval des systèmes de post traitement etc...). On voit de plus en plus d'études pour lesquelles on modifie la composition du carburant pour favoriser la combustion. On parle du rôle du formaldéhyde et des radicaux, avec de nombreuses questions concernant leur formation, leur localisation.

La réglementation, mettant l'accent sur les émissions "moteur froid", la phase de démarrage prend de plus en plus d'importance. Au cours de cette phase, il peut y avoir des émissions de fumées dont la nature n'est pas encore définie. Cela va nécessiter le développement de nouvelles méthodes de prélèvements et de mesures.

En plus de ces développements inhérents à ma nouvelle activité, pouvoir avoir la possibilité de développer une base de données.

## II - ELABORATION D'UNE BASE DE DONNÉES

Une des raisons qui m'ont poussée à demander ce poste, était que j'allais me trouver à la source des informations. En effet chaque ingénieur travaille sur un programme dans lequel il fait varier certains réglages et / ou certains paramètres carburants. Il analyse ses résultats, rend son rapport et commence une nouvelle étude avec de nouveaux paramètres. Son savoir faire, bien que capitalisé est difficilement accessible à la communauté.

Une base de données avec tous ces résultats, comportant à la fois les informations sur les carburants, les conditions de fonctionnement et les mesures d'émissions de polluants, pourrait être construite. Cela représenterait des milliers de données, mais les ordinateurs actuels permettent la constitution et la gestion de telles bases. Des logiciels gestionnaires de telles bases de données ou logiciels de "Data mining" (recherche de données) ont même été développés.

Une telle base de données serait une grande source d'informations. Elle permettrait d'avoir une vision plus globale des choses. A titre d'exemple, nous savons que l'EMC peut avoir un impact sur les démarrages à froid, mais cet effet est-il dû à une augmentation de la viscosité du carburant ou à la composition de l'EMC? La réponse à cette question a sûrement déjà été trouvée, mais des centaines d'autres sont encore sans solution. Certains problèmes n'ont peut être même pas encore été soulevés, mais cette base de données permettrait de les identifier et de les corriger avant qu'ils ne deviennent cruciaux.

Un tel outil, pourrait faire grandement avancer notre connaissance de l'impact de la composition du carburant sur la nature des émissions de polluants. Il permettrait de se rapprocher de l'objectif initial : pouvoir suivre toute la chaîne de la composition des carburants à la qualité de l'air.

En vue aussi de se rapprocher de cet objectif, l'amélioration des données d'entrée utilisées dans les modèles me paraît nécessaire.

## III - DONNÉES POUR LES MODÉLISATEURS

Lorsque je modélisais la qualité de l'air, je manquais cruellement de données concernant les facteurs d'émissions, la spéciation des hydrocarbures, la spéciation des NOx. L'IFP possède de très nombreuses données, sur les véhicules et les carburants d'aujourd'hui, mais aussi sur ceux de demain. Certes ces données ne sont sous la forme de celles que les modélisateurs ont l'habitude de traiter, mais il est possible de les transformer et de les adapter à leurs besoins.

### III.1 - Les facteurs d'émissions des véhicules

Durant la période "inventaire d'émissions", la quête de facteurs d'émissions représentatifs était vraiment importante. En effet les premiers facteurs d'émissions développés par l'INRETS, s'ils paraissaient les mieux adaptés, car mesurés sur une flotte moyenne, ils étaient difficilement transportables dans le temps compte tenu des ruptures technologiques qui allaient se produire au vue de l'évolution des normes d'émissions sur les véhicules. Je pense notamment à l'avènement du pot catalytique. Il fallait donc trouver des facteurs d'émissions spécifiques aux véhicules équipés de ces technologies. Une des premières versions du programme COPERT, donnait pour chaque type de véhicules, des fonctions permettant de calculer le taux d'émissions en fonction de la vitesse moyenne (cf. figure 46). Ces facteurs d'émissions étaient très pratiques d'utilisation, mais en y regardant de plus près, on pouvait s'apercevoir de certains petits problèmes. Au niveau des technologies les plus récentes, le groupe de travail ne disposait que de très peu de données, en effet les essais sur bancs à rouleaux nécessitent des installations conséquentes. Les coefficients de corrélation étaient en général fournis avec les fonctions, et des facteurs d'émissions étaient donnés pour des véhicules catalysés avec un coefficient de corrélation de 0.2. Le problème majeur était que ces incertitudes concernaient toujours les nouvelles technologies, or c'étaient celles dont on voulait évaluer l'impact dans le futur. De plus Copert, ne donnait que les fonctions sans fournir les points qui avaient servi à ces extrapolations, ne permettant pas de vérifier la validité des valeurs prises.



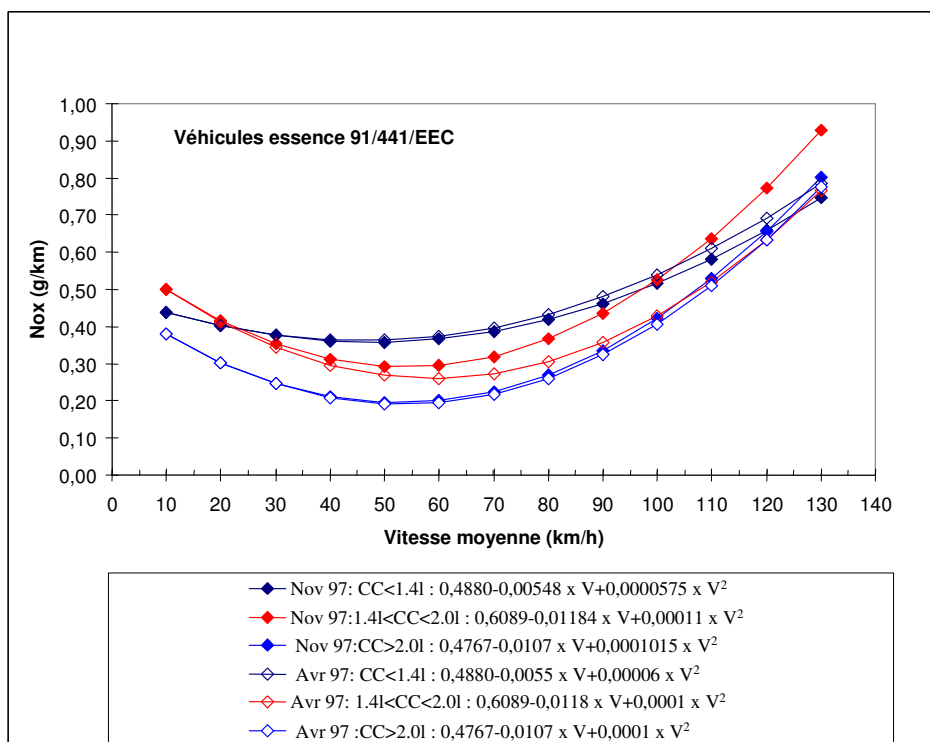


Figure 46 : les facteurs d'émissions COPERT

D'un autre côté, les constructeurs automobiles, ainsi que certains centres de recherche comme le notre, disposaient de très nombreuses mesures obtenues sur le cycle Européen NMVEG qui est utilisé dans les différentes normes.

Ce cycle de conduite, qui est controversé et souvent opposé aux cycles ARTEMIS portés par l'INRETS, beaucoup plus transitoires, a le mérite d'exister depuis que les normes d'émissions sur véhicule existent. Il existe donc un très grand nombre de données sur ce cycle, et tout nouveau modèle ou réglage moteur est automatiquement testé dessus. De même, tout nouveau carburant, les bio carburants par exemple, sont aussi évalués sur ce cycle. Définir des facteurs d'émissions en utilisant ce cycle, pourrait donner accès à une mine de données. Il fallait pour cela, ne pas prendre le cycle dans sa globalité, mais utiliser les enregistrements réalisés seconde par seconde, au cours des mesures. A partir de ces enregistrements, des facteurs d'émissions ont été estimés et comparés avec les facteurs INRETS correspondants. Les véhicules non catalysés ont été utilisés pour valider la méthode, car à l'époque, c'étaient les seuls à être bien documentés. Les résultats de ces calculs sont présentés figure 47. Comme on le voit, il serait très facile de déduire des facteurs d'émissions pertinents à partir du cycle de conduite normalisé.

De plus, cette méthode permettait de déterminer en même temps, un coefficient de surémissions à froid. Il suffirait de comparer les émissions émises lorsque le moteur est froid à celles lorsqu'il est chaud. Les enregistrements commençant dès le tour de clé, il est possible de faire cette distinction sur les données instantanées.

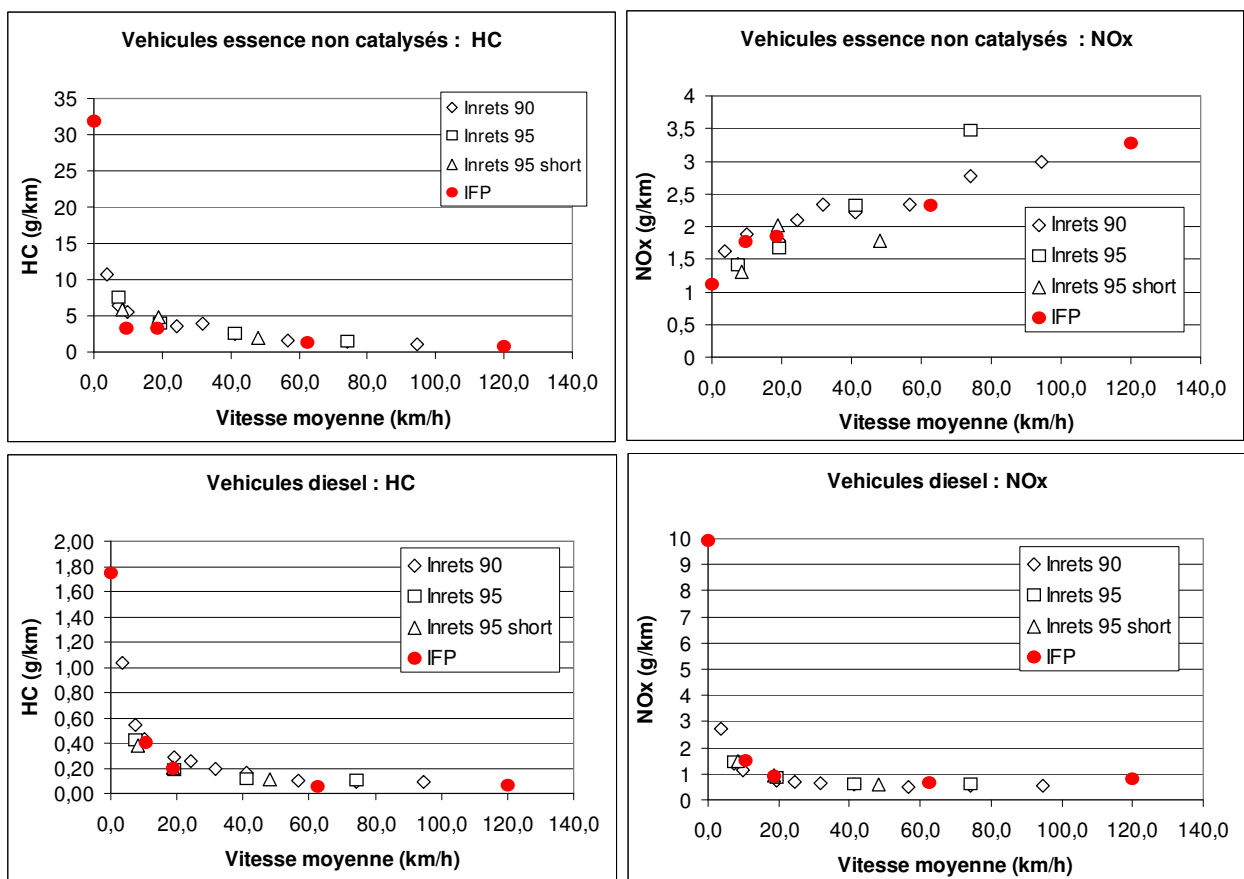


Figure 47 : Comparaison des facteurs d'émissions IFP – INRETS

Cette démarche présente plusieurs avantages :

- L'accès à des bases de données très fournies permettraient de comparer différents véhicules, différentes technologies sans engager des campagnes de mesures très conséquentes
- La masse de données accessibles devrait permettre de mener des études statistiques et de fournir des intervalles de confiance sur ces facteurs d'émissions, ce qui fait cruellement défaut.
- La facilité d'obtention des données permettrait une grande réactivité, il ne faudrait pas attendre de longues années avant d'avoir un hypothétique facteur d'émissions pour une nouvelle technologie ou un nouveau carburant.

Ces nouveaux facteurs d'émissions permettraient d'avoir accès rapidement à des quantités globales d'HC ou de NOx, mais il faudrait ensuite appliquer des spéciations.

### III.2 - La spéciation des hydrocarbures

De même, trouver des spéciations d'hydrocarbures pertinentes étaient souvent une gageure. En général, je prenais des spectres qui avaient été mesurés sur banc à rouleaux ou des données de la littérature dont on ne connaissait que rarement la provenance. Au cours des études "Moteur – Carburants", je me suis aperçue que la mesure des hydrocarbures individuels n'était pas une science exacte. La mesure était entachée d'une certaine erreur à laquelle la plupart des modélisateurs n'avaient pas accès. Par exemple, les concentrations de formaldéhyde ou d'acétaldéhyde dans les gaz d'échappement, sont connues à 50% près. Toute la répartition des hydrocarbures est connue avec une certaine incertitude, variable en fonction de l'espèce, qu'il serait fondamental de connaître. Notamment lors des variations d'émissions faites lors de la modélisation de la région Lyonnaise, l'incertitude sur les émissions du transport avait été estimée à 50%. Les résultats de l'étude statistique montraient qu'il était important de les connaître avec précision. Maintenant je suis persuadée que ces émissions peuvent varier d'un facteur 2 voire 3 ou 4 et qu'il faut prendre en compte l'incertitude sur les quantités émises d'HC totaux mais aussi sur la spéciation des espèces.

A travers toutes les mesures qui ont été faites par le laboratoire, il devrait être possible de fournir des spéciations d'hydrocarbures assorties de leurs incertitudes. Ces spéciations dépendraient des différentes technologies, nous pourrions même probablement avoir accès à des spéciations pour les biocarburants. Ce travail n'est pas une simple collecte de données, il demande une bonne connaissance des différentes technologies moteur et de la composition des carburants. De plus il permettrait de faire le point et de quantifier les sources incertitudes, et de les réduire lorsque c'est possible.

Si les modélisateurs pouvaient disposer de ces données, il leur serait plus facile d'évaluer telle ou telle technologie, ou l'impact de la distribution d'un biocarburant. Les études d'impact pourraient alors être assorties d'un degré de fiabilité.

### **III.3 - La spéciation des NOx**

La même problématique se pose avec les oxydes d'azote et la répartition NO – NO<sub>2</sub>. Avec le pot catalytique, les émissions de NOx ont baissé, pourtant on s'inquiète pour les concentrations de NO<sub>2</sub> qui flirtent de plus en plus souvent avec les valeurs limites de qualité de l'air. La répartition entre NO et NO<sub>2</sub> n'aurait-elle pas évolué ? Nous prenions dans AIRQUAL une répartition 80% NO et 20% NO<sub>2</sub> pour les émissions des véhicules diesel, mais avec la généralisation des pots d'oxydation, on serait maintenant beaucoup plus proches des 50%. Ceci signifie que les émissions de NO<sub>2</sub> sont beaucoup plus importantes qu'on ne le pensait notamment au petit matin. De plus, la mesure de NO<sub>2</sub> n'est pas une mesure faite en routine. Il y a somme toute d'assez peu de données. De plus il semblerait que la mesure de NO<sub>2</sub> puisse être perturbée par des artefacts de mesures. Il devient donc urgent de se pencher sur ces mesures afin de pouvoir connaître avec précision les émissions de NO<sub>2</sub>. Une meilleure connaissance de ces émissions est fondamentale pour les modélisateurs et pour les motoristes.

Connaissant à la fois la modélisation de la qualité de l'air et la quantification des émissions des véhicules, je souhaiterais servir d'interface entre ces deux mondes qui se connaissent si mal.



# **CONCLUSIONS**



Durant ces quelques 20 années recherche j'ai abordé différents domaines ayant tous un lien avec la préservation de la qualité de l'air dans nos villes.

J'ai utilisé des codes de calculs que j'avais développés en collaboration avec des chimistes, des physiciens, des mathématiciens, des motoristes, etc .... Le dialogue n'a pas toujours été facile mais nous travaillions tous dans le même but.

La modélisation s'est avérée être un outil de compréhension fabuleux. Je l'ai utilisé pour comprendre des phénomènes lorsque je n'avais pas de données. Je l'ai utilisée pour comprendre les données que j'avais acquises.

Puis petit à petit, je me suis posée des questions sur les données d'entrée que j'avais utilisées, sur la façon dont j'avais abordé les sujets. Etait-il pertinent de réinventer la chimie pour finir par utiliser un modèle très réduit ?

Avec le recul, je crois que c'était la seule façon de procéder, car elle nous a permis d'engranger un grand nombre de connaissances et de mieux sentir les choses.

Mon passage par les moteurs m'a fait prendre conscience des incertitudes qu'il existait à tous les niveaux de la chaîne. J'ai eu accès à un nombre considérable d'informations qui seraient fort utiles aux modélisateurs.

Je souhaiterais dans le futur être un trait d'union entre les motoristes et les modélisateurs, pour permettre à ces derniers d'avoir accès à toutes ces informations. J'aimerais aussi que les échanges se fassent dans l'autre sens afin que les motoristes puissent avoir un retour plus rapide de l'impact sur l'environnement de leurs efforts pour réduire les émissions de polluants.

J'aimerais que cette phrase que j'ai si souvent entendue durant ces 20 années soit enfin vérifiée:

"La qualité de l'air c'est du passé, avec les progrès des véhicules il n'y a plus de problèmes"

Je crains qu'elle ne reste qu'une boutade pendant encore de longues années.





## **RÉFÉRENCES**



- Abdul-Khalek I.S., Influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Nanoparticles Emissions: Experimental Investigation and Theoretical Assessment, *Thèse de l'Université de Minnesota*, (1999)
- Abdul-Khalek I.S., Kittelson D., Brear F., Nanoparticle Growth During Dilution and Cooling of Diesel Exhaust: Experimental Investigation and Theoretical Assessment, *SAE Technical Paper Series Technical Paper Series 2000-01-0515*, (2000)
- Abdul-Khalek I.S., Kittelson D., Brear F., The influence of Dilution Conditions on Diesel Exhaust Particle Size Distribution measurements, *SAE Technical Paper Series 1999-01-1142*, (1999)
- Abdul-Khalek I.S., Kittelson D.B., Brear F., Diesel Trap Performance: Particle Size Measurement and Trends, *SAE Technical Paper Series 982599* (1998)
- Abdul-khalek I.S., Kittelson D.B., Graskow B.R., Wei Q., Brear F., Diesel Exhaust Particle Size: Measurement Issues and Trends, *SAE Technical Paper Series 980525* (1998)
- ACE : [http://www.ace.mmu.ac.uk/eae/french/Air\\_Quality/air\\_quality.html](http://www.ace.mmu.ac.uk/eae/french/Air_Quality/air_quality.html)
- Affenzeller J. "FURORE - Future Road Vehicle Research, a Roadmap for the Future" in *Which Fuels for Low CO<sub>2</sub> Emissions?* P. Duret, X. Montagne (Eds.) and Editions Technip, Paris, 2004, pp 201-208
- Afsse, (2004) Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine - Estimation de l'impact lié à l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité par cancer du poumon et par maladies cardio respiratoires en 2002 avec projections d'ici 2020, *Document de travail*, Mars 2004
- Alauzet A., Joumard R., (1989) "POLLEN : Modèle d'inventaire des émissions de polluants du trafic routier aux niveaux national et départemental". Rapport INRETS n° 93
- APHEA: Short-term effects of air pollution on mortality and morbidity: a european approach using epidemiologic time-serie data (APHEA) EV5V-CT92-0202 (APHEA 1) et ENV4-CT97-0534 (APHEA 2) <http://ec.europa.eu/research/success/fr/env/0267f.html>
- Arey J., Winer A., Atkinson R., Aschman S., Long W., Morrison C. and Olszyk D. (1991), Terpenes emitted from agricultural species found in California's Central Valley, *Journal of geophysical research Vol 96, No D5*.
- Arnaud F., Serralongue J., Winiarski T. et Desmet M. (2006) " Mise en évidence d'une pollution antique par le plomb d'un lac d'altitude (lac d'Arterne, Haute-Savoie) : implications archéo-économiques " Congrès national des sociétés historiques et scientifiques - 131<sup>e</sup> congrès, Grenoble "Tradition et innovation"
- Atkinson R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F.Jr. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, (1989) : "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry : Supplement **III**", *J. Phys. Chem. Ref Data*, **18**, 1881,
- Atkinson R. (1987) A structure activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 799-828
- Atkinson R., (1989b) : "Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds", *J. Phys. Chem. Ref Data*, **Monograph n°1**,
- Atkinson R., (1990) ""Review Artical : Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds : a Review", *Atmos. Environ.*, **24A**, 1,
- Atkinson R., Lloyd A.C. and Wings L. (1982) An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NOx/SO2 photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models, *Atmosph. Environ.*, **16**, 1341-1355
- Aumont B., (1994) PhD thesis, University of Paris VII (in french). 94/PA07/7005, ANRT-Grenoble, France
- Aumont B., A. Jaeger-Voirol, B. Martin, G. Toupance, (1996) : "Tests of some reduction hypothesis made in photochemical mechanisms ", *Atmospheric Environment*, **30**, 2061-2077
- Aumont B., A. Jaeger-Voirol, W. Nastoll (1995) "Description des programmes permettant l'intégration des modules chimiques" Rapport n°42502

- Bamberger A., Z. Benjelloun-Dabaghi, E. Billette, A. Jaecker-Voirol, P. Quandalle (1998): " Mathematical and Numerical studies to Perform CPU Time in a Transport Convection Atmospheric Problem" in "Equations aux dérivées partielles et applications, Articles dédiées à JL Lions" ed. Elsevier
- Barbusse S., G. Plassat, (2002) Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d'élimination, *Département Technologies des transports, Direction de l'Air et des Transports, ADEME*,
- Baulch D.L, R.A. Cox, R.F.Jr. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, (1984) "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry : Supplement 11", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1259,
- Baulch D.L., R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F.Jr. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson , (1982) : "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry : Supplement I", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 327,
- Baulch D.L., R.A. Cox, R.F.Jr. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, R.T. Watson, (1980) : "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 295,
- Belot G., Cahill B., Faucon R., Hochart N., Jeuland N., Michon S., Montagne X., Petit A-E., Raux S. (2003) Present day engines pollutant emissions: Proposed model for refinery bases impact. *Oil & Gas Science and Technology*. Vol. 58, No. 1, 2003, p. 7-32
- Benson J.D. W. J. Koehl, V. R. Burns, A. M. Hochhauser, J. C. Knepper, W. R. Leppard, L. J. Painter, L. A. Rapp, R. M. Reuter, B. Rippon, J. A. Rutherfordl., 1995 : "Emissions with E85 and gasoline in flexible/variable fuel vehicles – The auto/oil air quality improvement research program", SAE 952508,.
- Bertoli C., D'Alessio J., Del Giacomo N., Lazzaro M., Massoli P. Et Moccia V. (2000) : Running Light Duty DI Diesel Engines with Wood Pyrolysis Oil" SAE 2000-01-2975
- Bey I., B. Aumont, A. Jaecker-Voirol, J. Sallès (1995) : "Impact of nighttime processes on the tropospheric chemistry", **95-TA5.07**, AWMA International Conference, San Antonio, (Juin 95)
- Brown, D. M., Wilson, M. R., MacNee, W., Stone, V., and Donaldson, K. (2001). Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: A role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicol Appl Pharmacol* **175**, **3**, 191-199.
- Buty D., Caneill J.Y., Carissimo B., (1988) : " Simulation numérique de la couche limite atmosphérique en terrain complexe au moyen d'un modèle mésométéorologique non hydrostatique : MERCURE", *J. Mec. Theor. Appl.*, **7**, p. 35 - 62
- California Air Resources Board (1983) Quantification of evaporative running loss emission from gasoline powered passenger cars in California, final report Contract No. A832-153
- Carissimo B., Dupont E. and Marchand O. (1996) Local simulations of land sea breeze cycles in Athens based on large scale operational analysis. *Atmos. Environ.*, **15**, 2691-2704
- Carissimo B., Dupont E., Musson-Genon L., Marchand O.(1995) Note de principe du code Mercure version 3.1; EDF – DER; 1995 n°HE-33/95-007A
- Carter W. P. L. (1990) A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ.*, **24A**, 481-518.
- Carter W. P. L. and Atkinson R. (1989a) Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 864-880.
- Carter W.P.L. (1991) Development of ozone reactivity scales for volatil organic compounds. *EPA report*, n° 600/3-91/050,
- Carter W.P.L., Atkinson R. (1989b) Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxydation of alkanes; a revised estimation method. *J. Atmos. Chem.*, **8**, 165-173,
- Carter W.P.L., Lurmann F.W., Atkinson R. and Lloyd A.C. (1986) Development and testing of a surrogate species chemical reaction mechanism, *US-EPA Report* n° EPA/600/3-86/031a and b.

- CEE (2007) RÈGLEMENT (CE) No 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
- Citepa (2001) : "L'histoire de la pollution atmosphérique". <http://www.citepa.org/publications/9-Doc%20CITEPA4.pdf>
- Clevenger M.D., M.O. Bagby, C.E. Goering, A.W. Schwab and L.D. Savage, 1988: "Developing an Accelerated Test of Coking Tendencies of Alternative Fuels", ASAE Vol. 31, No. 4, pp. 1054-1058.
- CORINAIR (1989) : "Working Group on Emission factors; 'environment and quality of life, volume1: Methodology and emission factors', final report, 1989
- Cotton, W.R., R.A. Pielke, Sr., R.L. Walko, G.E. Liston, C.J. Tremback, H. Jiang, R.L. McAnelly, J.Y. Harrington, M.E. Nicholls, G.G. Carrió, J.P. McFadden, (2003): "RAMS 2001: Current status and future directions." *Meteor. Atmos Physics*, **82**, 5-29. Atkinson R. and Carter W.P.L (1991) Reaction of alkoxy radicals under atmospheric conditions : The relative importance of decomposition versus reaction with O<sub>2</sub>, *Int. J. Chem. Kin.*, **23**, 195-209
- Dabdub D. and J.H. Seinfeld. (1995) "Extrapolation techniques used in the solution of stiff ODEs associated with chemical kinetics of air quality models". *Atmospheric Environment*, **29**, 403- 410
- Delfort B., Durand I., Hillion G., Jaecker - Voirol A., Montagne X. (2006)- "Biocarburant issu du glycérol : ter-butylethers du glycérol.: Etat d'avancement" Rapport n° 58990
- Delfort B., I. Durand, A. Jaecker-Voirol, T. Lacôme, F. Paillé and X. Montagne (2002): "Oxygenated compounds and Diesel Engine Pollutant Emissions : Performances of New Generation of products", SAE 2002-01-2852.
- Delfort B., Jaecker-Voirol A., Durand I., Hillion G., Montagne X. : "Dérivés du glycérol utilisables comme constituants de carburants pour moteurs diesel" Rapport n° 58419 (2004)
- Derexel P., Masnière P. (1987) "Etudes des précipitations collectées au col du Donon : Premiers résultats" Rapport d'avancement programme DEFORPA
- Derwent R.G., (1990) : "Evaluation of a Number of Chemical Mechanisms for their Application in Models Describing the Formation of Photochemical Ozone in Europe", *Atmos. Environ.*, **24A**, No. 10, 2615-2624.
- Derwent, R.G. , (1993) : "Evaluation of the chemical mechanism employed in the EMEP photochemical oxidant model", *Atmos. Environ.*, **27A**, No. 2, 277-280
- Derwent, R.G. , Jenkin, M.E. , and Saunders, S.M. , (1996), "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions", *Atmos. Environ.*, **30**, 189-200.
- Dodge M.C., (1989) : "A Comparison of Three Photochemical Oxidant Mechanisms", *J. Geophys. Res.*, **94**, 5121,
- DREIF (1984). Trafic observé aux portes de Paris et sur le cordon A87, Février 1984.
- DREIF. (1989) Les transports de voyageurs en Ile de France 1988, Décembre 1989.
- DREIF. Le trafic des jours ouvrables de 1985 à 1987, recensement de la circulation dans la région d'Île de France.
- DREIF. Les déplacements des Franciliens, Enquête globale de transports 1983—1984.
- DREIF. Recensement de la circulation en 1990, région d'Île de France Grande Couronne.
- DREIF. Temps de Parcours dans la zone agglomérée d'Île de France, comparaison des campagnes 1976 et 1981.
- Dupont E., Musson Genon L., Carissimo B. (1995), "Simulation of the Paris heat island effect with the MERCURE code", XXème Assemblée Générale de la Société Européenne de Géographie, Avril 3-7 1995 Hambourg

- Dupont E., Musson-Genon L. and Carissimo B. (1995) : Simulation of the Paris Heat Island during two strong pollution events. *Air Pollution 95, Porto Carras. Proceedings (III: Urban Pollution)*, ed. MM. Moussiopoulos, Power, Brebbia).
- EDF-DER Aria Technologies : Note de principe du code MINERVE
- EDF-DER Aria Technologies : Note d'utilisation du code MINERVE
- Eisenstat S.C., M.C. Gursky, M.H. Schultz, and A.H. Sherman. (1977) "Yale Sparse Matrix Package. II. The non symmetric codes" Research Report 114, Department of Computer Science, Yale University, .
- Eisenstat S.C., M.C. Gursky, M.H. Schultz, and A.H. Sherman. (1982) : "Yale Sparse Matrix Package. I. The symmetric codes." *Int. J. Num. Meth. Eng.*, **18**,1145-1151,
- EPA (1989) Procedures for the preparation of emission inventories for volatile organic compounds, Vol II: Emission inventory requirements for photochemical air quality simulation models : EPA-AA-TEB-89-01
- EPA (1989) User's guide to Mobile 4 : EPA-600/7-86-57a
- Fontelle J.P., N. Audoux & F. Moisson (1992) : "Inventaire des émissions SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, poussières, COVnM, CH<sub>4</sub> dans l'atmosphère Ile de France 1990" CITEPA nov.1992
- Ghim Y.S. , J.H. Seinfeld, (1988) : "Trajectory Models and the Deformation of Air Parcels", *Atmos. Environ.* **22** , p.25
- Giauque W.F., Hornung E.W., Kungler J.E., Rubin T.R.,(1960) "The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300°K". *J. Am. Chem. Soc.* , **82**, 62 - 70; Erratum: *J. Am.Chem. Soc.* 83:5047 (1962).
- GIEC (1990) : "Scientific Assessment of Climate change – Report of Working Group I" : JT Houghton, GJ Jenkins and JJ Ephraums (Eds),Cambridge University Press, UK. pp 365
- GIEC (1995) : IPCC Second Assessment - Climate Change 1995. [http://www.ipcc.ch/pub/sa\(F\).pdf](http://www.ipcc.ch/pub/sa(F).pdf)
- GIEC I (2007) : "Working Group I Report "The Physical Science Basis" : <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html>
- GIEC II (2007) : Working Group II Report "Impacts, Adaptation and Vulnerability": <http://www.ipcc-wg2.org/>
- GIEC III (2007) : "Working Group III Report "Mitigation of Climate Change" : [http://www.mnp.nl/ipcc/pages\\_media/AR4-chapters.html](http://www.mnp.nl/ipcc/pages_media/AR4-chapters.html)
- Giugliano M.et al.; 'Atmospheric emission impact of electric vehicles : Milan case study', Papers from the 9th world clean air congress, volume 6, Montréal 1992
- Guenther, A., Monson R. and Fall R. (1991), "Isoprene and monoterpene emission rate variability : observations with eucalyptus and emission rate algorithm development" , *J. Geophys.Res.*, **96**, p. 10,799 - 10,808
- Hansen A.C., Q. Zhang and P.W.L. Lyne, 2005 : "Ethanol-Diesel Fuel Blends – a review", Science direct, Bioresource Technology, vol 96, Issue 3, February 2005 , pages 277-285.
- Haupt D., K. Nord and B. Tingwall and S. Andersson, M. Blomquist, 2004: "Investigating the Potential to Obtain Low Emissions From a Diesel Engine Running on Ethanol and Equipped With EGR, Catalyst and DPF", SAE paper 2004-01-1884,
- Haupt D., K. Nord, 2004: "Hydrocarbons and Aldehydes From a Diesel Engine Running on Ethanol and Equipped with EGR, catalyst and DPF", SAE paper 2004-01-1882.
- Hawkins C.S., J. Fuls, and F.J.C. Hugo, 1983 : "Engine Durability Tests with Sunflower Oil in an Indirect Injection Diesel Engine", SAE 831357
- Hesstvedt E., O. Hov, and I. Isaksen (1978) : Quasi-steady-state-approximation in air pollution modelling: comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 971- 994,

- Hindmarsh. A.C. (1983) ODEPACK: A systematized collection ODE solvers. R.S. Stepleman (ed.), IMACS Trans. on Scientific Computation, Vol. 1, Scientific Computing, North Holland, Amsterdam,
- Hochart N. et Montagne X. 1999 "Impact de la formulation des carburants futurs sur le fonctionnement des moteurs des années à venir" Rapports IFP n° 57 582 et 57 583
- Hough A.M., (1988) : "An Intercomparison of Mechanism for the Production of Photochemical Oxidants", *J. Geophys. Res.*, **93**, 3789,
- IFQC (2006) : International Fuel Quality Center : Flash report : European parliament adopts Euro V & VI emission standards for light – duty vehicles - 20décembre 2006
- INRETS (1990) Émissions unitaires de polluants des véhicules légers, Rapport INRETS, No. 116.
- INRETS; POLLEN : Modèle d'inventaire des émissions de polluants du trafic routier aux niveaux national et départemental. Rapport INRETS n° 93
- Jääskeläinen H. 2006 : "Biodiesel Fuel Standards" Dieselnet Technical guide, <http://www.dieselnet.com>
- Jacobson M.Z. (1995) A sparse matrix, computation of global photochemistry with SMVGEAR II. *Atmos. Environ.*, **29**, 2541-2546.
- Jacobson M.Z. , R.P. Turco (1994): SMVGEAR: a Sparse Matrix, Vectorized Gear Code for Atmospheric Models, *Atmos. Environ.*, **28A**, 273-284
- Jaecker – Voirol A. Di Pancrazio A., Forti L., (2006) : "Incorporation d'éthanol dans les essences. Impact sur les émissions polluantes à l'échappement et par évaporation." Rapport n° 59162
- Jaecker – Voirol A., Fresneau A., Jobertie A., Jouve B., Lattuati M., Iacome J.M., Lasserre A., Moussafir J, Boch J.P., Puel C., Benassy M.F., Duclaux O., Pajot K., Cotte H, Henriet A. , Meyer M., Cohen-Solal E., Sabastia C., Feuilloley M. Lebreton M. : Simulation d'un épisode de pollution sur la ville de Lyon (FSH contrat n°A00315/98) – Rapport IFP n° 55 5793
- Jaecker - Voirol A., Delfort B., Durand I., Hillion G., Montagne X. (2006) - "Biocarburant issu du glycérol : ter-butylethers du glycérol.: Synthèse finale" Rapport n° 59594
- Jaecker Voirol A.,(1988) Etude physico chimique de la formation des aérosols: Application aux pluies acides et a la stratosphère, *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg* (1988)
- Jaecker-Voirol A, X. Montagne, P. Mirabel, T.X. Nguyen Thi : (2006)"Modelling particle formation: An helpful tool to interpret measurement results" "Environment & Transport" Actes Inrets n° 107 p 223 – 230
- Jaecker-Voirol A., B Jouve, P. Quandalle, J. Sallès (1998) : "VOCs speciation for vehicle emissions : which impact on air quality modelling" *International Journal of Vehicle Design*, **20**, 115 - 124,
- Jaecker-Voirol A., B. Delfort, X. Montagne, I. Durand, G. Hillion (2005): "Glycerol derivatives for diesel fuel reformulation" : SAE 2005-01-2203
- Jaecker-Voirol A., Bécue T. : Développement d'un filtre à particules diesel à base de carbure de silicium. Évaluation au banc moteur des filtres : CTI-003-03, CTI-001-04, CTI002/04, CTI013/04 (projet A/50004/01).Rapport n° 58554 (2005)
- Jaecker-Voirol A., J.L. Ponche, P. Mirabel (1990): "Vapor pressures in the ternary system water - nitric acid - sulfuric acid at low temperature", *J. Geophys. Research* ,**95**, 11857-11863
- Jaecker-Voirol A., M. Lipphardt, B. Martin, Ph. Quandalle, J. Salles, L. Musson-Genon, E. Dupont, P.M. Riboud, B. Aumont, G. Bergametti, I. Bey, G. Toupance, (1996) : "A 3D Regional Scale Photochemical Air Quality Simulator : Application to a 3 Day Summertime Episode Over Paris Area", *Air Pollution*,
- Jaecker-Voirol A., M. Pasquereau (2000): "DIFUSO : Diesel Fuel and Soot : Fuel formation and its atmospheric implications : Contribution IFP" Rapport 54301, Contract N° ENV4-CT97-0390
- Jaecker-Voirol A. (1998) : "INFORMATEX : "Influence of Fuel Formulation on Atmospheric Reactivity of Exhaust Gases" Rapport n° 44710 Convention n°ENV4-CT95-0015

- Jaecker-Voirol A., P. Mirabel (1988): "Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor", *J. Phys. Chem*, **92**, 3518-3521
- Jaecker-Voirol A., P. Mirabel (1989): "Heteromolecular nucleation in sulfuric acid - water system", *Atmospheric Environment*, **23**, 2053 - 2057
- Jaecker-Voirol A., P. Mirabel, H. Reiss (1987): "Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid - water vapor : A reexamination, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4849 - 4852
- Jaecker-Voirol A., P. Mirabel, H. Reiss : (1987) "Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid - water vapor : A reexamination, *J. Chem. Phys.*, **87**, 4849 - 4852
- Jaecker-Voirol A., P. Pelt (2000): "PM10 Emission Inventory in Ile de France for Transport and Industrial Sources: PM10 re-suspension, a Key Factor for Air quality". *Environmental Modelling and Software*, **15**, 575-581,
- Jaecker-Voirol A., X. Montagne (2004) : "The future diesel fuel challenges : which criteria for tomorrow diesel engines?" Ingénieurs de l'Automobiles n° 770 p. 54 - 60
- Jay L.O., A. Sandu, F.A. Potra and G.R. Carmichael. (1997) "Improved QSSA methods for atmospheric chemistry integration." : *SIAM Journal on Scientific Computing*, **18**, p 182-202
- Jeuland N, (2003) Impact de la teneur en soufre du carburant sur les émissions d'un véhicule Peugeot 607 équipé d'un filtre à particules. Etude du phénomène de nucléation, *Rapport IFP*, 57 536,
- Jeuland N., Dementhon J.B., (2003) Caractérisation des émissions d'un véhicule Mercedes E220 CDI, *Rapport IFP L174 004*, Mai
- Jeuland N., Montagne X., (2000) Examen de la composition des particules à l'échappement en fonction de la granulométrie pour un moteur Diesel, *Rapport IFP*, 54 328
- Kagawa, J, (2002) Health effects of diesel exhaust emissions- a mixture of air pollutants of worldwide concern. *Toxicology* **181-182**, 349-353,
- Kelly K.J., B.K. Bailey, T.C. Coburn, W. Clark, P. Lissiuk 1996 "Federal test procedure emissions test results from ethanol variable-fuel vehicle chevrolet luminas", SAE 961092.
- Kerster S. L. (1988) Procedures for the Preparation of Emission Inventories for Precursors of Ozone, Vol. I. US. Environmental Protection Agency (EPA-450/4-88-019).
- Khalil et Rasmussen (1992), Forest hydrocarbon emissions : Relationships between fluxes and ambient concentrations, *J. Air Waste Manage. Assoc. Vol. 42 ,No 6*.
- Kiang C.S., Cadle R.D., Hamill P., Mohnen V.A. et Yue G.K. (1995) "Ternary nucleation applied to gas to particle conversion", *J. Aerosol Sci.*, **6**, 465
- Kittelson D.B., (1998) Engines and Nanoparticles: A Review, *J. Aerosol. Sci.*, **29** (5/6), 575-588,
- Kittelson D.B., J. Johnson, W.F. Watts, Qiang Wei, M. Drayton and D. Paulsen, N. Bukowiecki, (2000), Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere, *SAE Technical Paper Series 2000-01-2212*,
- Leifermann M. W. and Martins S. W. (1983) Fuel tank running losses — a pre-control evaporative emission base lime. SAE Paper 83060.
- Leonard B.P. and H.S. Niknafs (1990): Sharp Monotonic Resolution of Discontinuities without Clipping of Narrow Extrema *Computers & Fluids*, Vol. 19, 1990
- Leone J.A., J.H. Seinfeld, (1984): "Comparative Analysis of Chemical Reaction Mechanisms for Photochemical Smog", *Atmos. Environ.*, **19**, 437,
- Letcher, T.M., 1983. Diesel blends for diesel engines. *S. Afr. J. Sci.* 79 1, pp. 4-7.
- Leygonie R (1988) : « Pollution Atmosphérique » n° 120 décembre 1988
- Lipphardt M., J. Salles, Ph Quandalle, A. Jaecker-Voirol, B. Martin, (1996) : "Modelling of Macro and Micro-scale Mixing in a Chemically Reactive Plume", *Air Pollution*,
- Mahrer, Y. and R.A. Pielke, (1977) : A numerical study of the airflow over irregular terrain. *Beitrage zur Physik der Atmosphere*, **50**, 98-113.



- Mairie de Paris (1990) Mesures des vitesses de parcours sur le réseau de voirie à Paris, Enquête de 1983 à 1988, Juin 1990.
- Mallant R.K., Kos G.P., Van Westen (1986) "Aerosols formation and reactivity" Pergamon Press 49
- Mauderly, J. L. (2001). Diesel emissions: is more health research still needed? *Toxicol Sci* **62**, 1, 6-9.
- McArragher J. S. et al. (1990) The effects of temperature and fuel volatility on vehicle evaporative emissions. CONCAWE report No. 90/51.
- MEHARI - Modelisation des Emissions de Polluants dans l'Atmosphère avec une Haute Résolution d'Inventaire
- Millikan R. (1923) *Phys. Rev.*, **22**, 1
- Mirabel P. and Miloshev N., (1994) "Nucleation Processes in the atmosphere In low-Temperature Chemistry of the Atmosphere", *G.K. Moortgat éditeur, NATO-ASI Series*, **21**, 147-174,
- Mirabel P., Katz J.L., (1974) Binary homogeneous nucléation as a mechanism for the formation of aerosols, *J. Chem. Phys.*, **60** (3), 1138-1144,
- Montagne X. et Philippet A, 1998 "Comportement des véhicules alimentés avec un gazole contenant 5% d'ester méthylique de colza – Elaboration d'un dossier en vue de la banalisation des carburants de type EMC5 – Bilan de la deuxième phase., Rapport IFP n°44807,
- Nickerson E.G., E. Richard, R. Rosset, D.R. Smith, (1986) : "The Numerical Simulation of Clouds, Rain, and Airflow over the Vosges and Black Forests Mountains : A Meso-/3 Model with Parameterized Microphysics", *Mon. Wea. Rev.*, **114**, p. 398,
- NTIS User's guide for urban to MOBILE 4 . National Technical Information Service U.S. Department of commerce 5285 Port Royal Road Sprngfield Virginia 22160
- NTIS. User's Guide to MOBILE 4. National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, Virginia 22161.
- PARTICULATES, Characterisation of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles, A 5FP Project of the European Commission in the Competitive and Sustainable Growth (GROWTH) Programme, sponsored by DG TREN Contract No: 2000-RD.10429, (<http://vergina.eng.auth.gr/mech/lat/particulates/private/>)
- Petit A.(1991), "Pertes par évaporation, pertes au remplissage des véhicules à essence". rapport IFP n° 38686
- Pielke, R. A., W. R. Cotton, R. L. Walko, C. J. Tremback, W. A. Lyons, L. D. Grasso, M. E. Nicholls, M. D. Moran, D. A. Wesley, T. J. Lee, and J. H. Copeland, (1992) : "A comprehensive meteorological model system." *Meteor. Atmos. Phys.*, **49**, 69-91.
- Ponche J.-L., Schneider C., Mirabel Ph. (2000) : "Methodology and results of the REKLIP atmospheric emission inventory of the upper Rhine valley transborder region" Water, air and soil pollution, 124, no1-2, pp. 61-93
- Quenel P., Zmirou D, Medina S., Le Tertre A., Balducci F., Le Moullec Y., Ritter P., Barumandzadeh T., Dab W. 1998 : "Impact sur la santé de la pollution atmosphérique en milieu urbain : synthèse des résultats de l'étude APHEA (Air Pollution And Health: A European Approach)" Bulletin épidémiologique hebdomadaire n°2
- RAMS : <http://blue.atmos.colostate.edu/>, <http://atmet.com/>
- Raux S. and Montagne X., 2000 "Impact de l'incorporation d'esters d'huiles végétales sur les émissions non réglementées des moteurs diesel" Rapport IFP n°54420, 2000.
- Reddy S. R. (1989) Prediction of fuel vapor generation from a vehicle fuel tank as a function of fuel RVP and temperature. SAE Paper 892089.
- Russel A.G., G.R. Cass, J.H. Seinfeld, (1986) : "On Some Aspects of Nighttime Atmospheric Chemistry", *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1167
- SA (1990) User's guide for Urban Airshed Model Vol. IV: User's guide for the Emissions Preprocessor System.: System Applications Inc. San Rafael Californie 94903

- SAI (2000) "Users's guide to the variable-grid urban airshed model (UAM-V)", *January 2000 SYSAPP-2000-99/35, Systems Applications International*.
- SAI, (1995) : User's guide to the Systems Applications International Mesoscale Model. ICF Kaiser, SYSAPP-95/070, octobre 1995.
- Sallès J., J. Janischewski, A. Jaecker-Voirol, B. Martin, (1996) : "Vehicle emission inventory for the Paris area", *Atmospheric Environment*, **30**, 1965-1975,
- Sandu A., J. G. Blom, E. Spee, J. G. Verwer, F.A. Potra and G.R. Carmichael. (1997). "Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems : II Rosenbrock Solvers", *Atmospheric Environment* **31**, 3459-3472
- Sandu A., M. van Loon, F.A. Potra, G.R. Carmichael, J. G. Verwer, D. Dabdub and J. Seinfeld. (1997) Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems I - Implicit vs. Explicit. *Atmospheric Environment*, **31**, p 3151-3166
- Seinfeld J.H., (1986) : "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution", Wiley-Interscience, New York,
- Seinfeld J.H., (1988) : "Ozone Air Quality Models : A Critical Review", *JAPCA*, **38**, 616,
- Seinfeld John H., Spyros N. Pandis (1998): Atmospheric chemical and physic (from air pollution to climat change) *A Wiley-Interscience publication John Wiley & Sons, inc.*
- Seufert G. (1997), BEMA A European commission project on biogenic emission in the Mediterranean area, *Atmospheric Environment*, **31**, S1
- Shi J.P., Harrison R.M., Investigation of Ultrafine Particle Formation during Diesel Exhaust Dilution, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3730-3736, (1999)
- Suda K. J. , 1984 "Vegetable Oil Or Diesel Fuel – A Flexible Option", SAE 840004.
- Tingey D. T., Manning M., Grothaus L.C., Burns W.F., (1980) The influence of light and temperature on monoterpene emission rates from Slash pine, *Physiol. plant.* **65**.
- Tingey D.T., Manning, M., Grothaas, L, C, & Bums, W, F. (1979) The influence of light and temperature on isoprene emission rates from live oak, *Physiol. plant.* **47**.
- Tissort S.,(1999) Toxicité des particules émises par la circulation automobile, *Rapport INERIS DRC-99-20893-TOXI*,
- Toupance G., (1988) "L'ozone dans la basse troposphère : Théorie et pratique.", *Pollution Atmos.*, **117**, p.32,
- UTAC 2003 "Influence de l'incorporation d'ester méthylique de colza dans le gazole et de deux systèmes de post-traitement sur les performances et les émissions de polluants de deux autobus Renault de type Agora" Procès-verbal UTAC 02/05797, (2003).
- Veldt (1989), Leaf biomass data for the estimation of biogenic VOC emissions, *TNO-report*.
- Veldt (1991), The use of biogenic voc measurements in emission inventories, *TNO-report*.
- Vellguth G., 1983 : "Performance of Vegetable Oils and their Monoesters as Fuels for Diesel Engines", SAE 831358.
- Verwer J.G. and D. Simpson. (1995) "Explicit Methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry". *Applied Numerical Mathematics*, **18**, 413-430
- Verwer J.G.(1994) : "Gauss-Seidel iteration for stiff ODEs from chemical kinetics." *SIAM J. Sci. Comput.*, **15**, p. 1243-1250,
- Verwer J.G., J.G. Blom, M. van Loon, and E.J. Spee. (1996) : "A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems". *Atmospheric Environment*, **30**, 49-58.
- Verwer. (1994) "Gauss-Seidel iterations for stiff ODEs from chemical kinetics". *SIAM Journal of Scientific Computing*, **15**, 1243—1250
- Wagner J. K. et al. (1986) Development of the 1990 NAPAP emission inventory. U.S. Environmental Protection Agency (EPA-600/7-86-57a).

WBCSD (2004): *Mobility 2030: Meeting the challenges to sustainability* <http://www.wbcd.org>

Winer AM, Arey J, Atkinson R, Aschmann SM, Long WD, Morrison CL, Olszyk DM .(1992), Emission rates of organics from vegetation in California' s Central Valley, *Atmospheric Environment Vol. 26A, No 14*.

Zaidi K., Andrews G.E., Greenhaugh J.H., Effect of an Oxidation Catalyst on Exhaust Emissions of a DI Diesel Engine Operating with a Partial Fumigation of the Intake Air with Fuel, *SAE Technical Paper Series 2002-01-1726*, (2002)

Zeldovitch Y.B. (1942) *Zh Eksper. Teoret. Fiz.* **12**, 525,